

UNTERSUCHUNGEN
AN QUECKSILBER(I)-VERBINDUNGEN
MIT CYANKOHLNSTOFF-ANIONEN

von
Rudolf Schneeweiß
aus
Mülhausen

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546216_0011

**UNTERSUCHUNGEN
AN QUECKSILBER(I)-VERBINDUNGEN
MIT CYANKOHLENSTOFF-ANIONEN**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Rudolf Schneeweiß

aus

Mülhausen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung:

24. November 1980

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatte:

Professor Dr. K. Brodersen

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. D. Breitinge

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1977 bis November 1980 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danke ich für die Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. Breitingen danke ich für die Diskussionen der Schwingungsspektren.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A.	Einleitung	1
1.	Literaturübersicht	1
1.1.	Quecksilber(I)-halogenide und -pseudohalogenide	1
1.2.	Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen	2
1.3.	Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen	3
1.4.	Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen	3
1.5.	Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen	3
1.5.1	Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff	4
1.5.2.	Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff	4
1.6.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit Phosphor-, Arsen- und Antimonliganden	5
1.7.	Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Verbindungen	6
2.	Problemstellung	7
B.	Präparative Untersuchungen	8
1.	Auswahl der Liganden	8
1.1.	Struktureffekte	8
1.2.	Acidität	9
2.	Die Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analogie	11
3.	Tautomerie und Koordinationsmöglichkeiten	12
4.	Darstellung schwerlöslicher Quecksilber(I)- Verbindungen	13

	Seite
4.1. Cyankohlenstoff-Anionen	13
4.1.1. Cyanmethanide	14
4.1.1.1. Tricyanmethanid	14
4.1.1.2. Dicyanmethanide	15
4.1.2. Cyanpropenide	17
4.1.3. 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid	18
4.1.4. 3-Dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diyl- bis(dicyanmethanid)	20
4.1.5. Cyancyclopentadienide	21
4.1.5.1. Tricyancyclopentadienide	21
4.1.5.2. Aminotetracyancyclopentadienid	22
4.2. Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analoge	23
4.3. Oxokohlenstoff-Anionen	24
5. Darstellung löslicher Quecksilber(I)-Verbindungen	27
5.1. Arbeitsmethodik	28
5.2. Cyanpropenide	28
5.3. Cyanpentadienide	29
5.4. Cyclopentadienide	31
5.4.1. Cyancyclopentadienide	31
5.4.2. Pentamethoxycarbonylcyclopentadienid	32
5.5. Tricyanethenolat	33
6. Darstellung von Quecksilber(I)-Komplexen mit Stickstoff-Donorliganden	34
6.1. 1,10-Phenanthrolin	35
6.2. 2,2'-Bipyridin	35
6.3. 1,4-Diazin	35
6.4. Diskussion der Untersuchungsergebnisse	36
C. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	37
1. Charakteristische Gruppenfrequenzen	37

	Seite
2.	Diskussion der Schwingungsspektren 38
D.	Experimenteller Teil 76
1.	Ausgangsverbindungen 76
1.1.	Liganden 76
1.2.	Quecksilber(I)-Salze 76
2.	Darstellung der Quecksilber(I)-Verbindungen 77
2.1.	Schwerlösliche Addukte 77
2.2.	Lösliche Addukte 84
2.3.	Komplexe mit Stickstoff-Donorliganden 88
3.	Elementaranalysen 93
4.	Schwingungsspektren 93
E.	Zusammenfassung 95
F.	Literaturverzeichnis 97

A. Einleitung

1. Literaturübersicht

Obwohl Quecksilberverbindungen, die das Element in der Oxidationsstufe +I enthalten, schon lange bekannt sind, ist ihre Zahl aber bis vor wenigen Jahren vergleichsweise gering geblieben. In den beiden letzten Jahrzehnten wurden jedoch zahlreiche neue Hg(I)-Verbindungen hergestellt, insbesondere Komplexe mit den unterschiedlichsten Donorliganden, so daß heute eine Fülle von Erkenntnissen über dieses älteste Beispiel einer Spezies mit homonuklearer Metall-Metall-Bindung vorliegt.

1.1. Quecksilber(I)-halogenide und -pseudohalogenide

Verbindungen des Typs Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zählen zu den bekanntesten Vertretern und wurden genau untersucht. Mit Ausnahme des Fluorids, das durch Wasser unter gleichzeitiger Disproportionierung zu HgO und Hg hydrolysiert wird, zeichnen sie sich durch sehr geringe Löslichkeit aus. Röntgenographische Daten zeigen das Vorliegen einer linearen Gruppierung X-Hg-Hg-X , die mit jeweils vier weiter entfernten Nachbarn zu einer verzerrt-oktaedrischen Koordination führt^{1, 2)}. Durch Untersuchungen an Einkristallen konnte von DORM nachgewiesen werden, daß die Hg-Hg-Abstände nur geringfügige Unterschiede aufweisen und damit nicht von der Elektronegativität des Halogens abhängen³⁾.

Quecksilber(I)-cyanid existiert nicht, da die Zugabe von Cyanidionen zur Lösung eines Hg(I)-Salzes die sofortige Disproportionierung bewirkt, was auf die stark kovalenten Bindungsverhältnisse im $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zurückzuführen ist.

Dagegen sind Quecksilber(I)-azid⁴⁾, -cyanat⁵⁾ und -thiocyanat⁶⁾ bekannt, wobei für letzteres aus Pulveraufnahmen eine den Halogeniden analoge Struktur folgt. Das Fulminat wiederum ist wahrscheinlich nicht beständig⁷⁾, während das Selenocyanat offenbar nicht in reiner Form erhalten werden kann⁸⁾.

1.2. Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen

Die wenigen gut wasserlöslichen Quecksilber(I)-Verbindungen, nämlich Nitrat ⁹⁾, Chlorat(VII) ¹⁰⁾ und Hexafluorosilicat ¹¹⁾, enthalten sämtlich den linearen Diaquokomplex $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$, der nicht nur in den kristallisierten Hydraten, sondern auch in Lösung vorliegt ¹⁰⁾. Die meisten anderen wasserfreien Quecksilber(I)-Salze von Sauerstoffsäuren sind dagegen schwerlöslich, da hier die Anionen direkt an das Hg_2^{2+} -Ion gebunden sind. So liegen im Bromat eine Molekülstruktur ¹²⁾, im Sulfat ¹³⁾ und Selenat ¹³⁾ sowie im o-Phthalat ¹⁴⁾ unendliche Ketten und im Arsenat eine Schichtstruktur ¹⁵⁾ vor.

Eine Ausnahme bezüglich der Löslichkeit in Wasser bildet das Quecksilber(I)-trifluoroacetat, das im Kristallgitter diskrete Moleküle enthält ¹⁶⁾.

Darüber hinaus sind weitere Quecksilber(I)-carboxylate bekannt, wie Acetat ¹⁷⁾, Propionat, Butyrat, Mono-, Di- und Trichloracetat ⁶⁾ sowie Oxalat ¹⁸⁾.

Die Darstellung von Quecksilber(I)-Komplexen mit Sauerstoff-Donorliganden gelang erstmals POTTS und ALLRED ¹⁹⁾ durch Verwendung von Triphenylphosphin-oxid, Pyridin-N-oxid und einigen Sulfoxiden. Aus Kristallstrukturanalysen von KEPERT, TAYLOR und WHITE geht hervor, daß im $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_4(\text{ClO}_4)_2$ ²⁰⁾ ein Quecksilberatom nahezu tetraedrisch, das andere fünffach koordiniert ist. Dagegen liegen im $\text{Hg}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_6(\text{ClO}_4)_2$ ²¹⁾ diskrete Kationen mit annähernd tetraedrischer Umgebung des Quecksilbers vor.

Während bei diesen Liganden der Sauerstoff an ein weiteres Heteroatom gebunden ist und damit in seiner Donorfähigkeit entscheidend beeinflußt wird, konnten BRODERSEN und EDER Quecksilber(I)-Komplexe mit offenkettigen und zyklischen polyfunktionellen Ethern darstellen ²²⁾. Die Strukturbestimmung von $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ zeigt, daß in erster Sphäre die Nitrationen koordinieren und nicht das Dioxan ²³⁾.

1.3. Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Bis vor kurzem kannte man als Reaktionsmöglichkeit von Merkaptanen und Dialkylsulfiden mit Quecksilber(I) nur die Disproportionierung, so daß die Behauptung aufgestellt wurde, Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen seien nicht darstellbar ¹⁹⁾. Diese Annahme wurde jedoch von BRODERSEN und Mitarbeitern widerlegt ²⁴⁾, indem sie Liganden verwendeten, bei denen die Donorfähigkeit der Schwefelatome gegenüber einfachen Sulfiden herabgesetzt ist, z.B. durch 1,3-Stellung zueinander ²⁵⁾ oder durch Bindung an Benzylgruppen ²⁶⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte am (1,3-Dithian)diquecksilber(I)-dinitrat durchgeführt werden, wobei sich eine Elementarzelle mit gewinkelten Ketten und den 1,3-Dithianringen in der Sesselform ergab ²⁷⁾. Inzwischen gelang auch die Darstellung von Quecksilber(I)-Addukten mit Dibenzyldisulfid ²⁸⁾ und 1,2,3-Trithiepin, einem Trisulfid ²⁹⁾.

1.4. Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen

Eine Reihe von Selenoethern bildet mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. -chlorat(VII) stabile Komplexe, die eine Quecksilber-Selen-Bindung aufweisen. Mit dem Tetrakis(diphenylseleno)diquecksilber(I)-dichlorat(VII) konnten BRODERSEN und Mitarbeiter erstmals eine Koordinationsverbindung in zwei verschiedenen Modifikationen isolieren, die sich im wesentlichen nur in der räumlichen Anordnung der Phenylringe der Liganden unterscheiden ^{30, 31)}. Überraschend wurde für das Schweratomgerüst ein planares Bauprinzip gefunden, nachdem bei freier Drehbarkeit der Hg-Hg-Bindung eher eine gestaffelte Anordnung zu erwarten gewesen wäre.

1.5. Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Quecksilber(I)-Verbindungen reagieren mit Ammoniak unter Bildung schwarzer, unlöslicher Produkte, die man früher als "Mercuroamido"-Verbindungen aufgefaßt hatte ^{32, 33)}. Mittels röntgenographischer Untersuchungen konnte jedoch schon vor einiger Zeit nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um Gemische aus metallischem Quecksilber und Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen handelt ^{34 - 36)}.

1.5.1. Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff

Die ältesten Beispiele für Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen resultieren aus Umsetzungen mit NH-aciden Substanzen. Das erste derartige Addukt wurde aus Natrium-dicyanamid und Quecksilber(I)-nitrat hergestellt ³⁷⁾. In diese Klasse gehören ferner die bei Umsetzungen mit Tetraschwefeltetraimid ³⁸⁾, Heptaschwefelimid ³⁸⁾ und trimerem Sulfimid ³⁹⁾ erhaltenen Produkte.

1958 gelang BRODERSEN und KUNKEL die Synthese des polymeren Quecksilber(I)-diacethydrasid, das aus einer schwach salpetersauren, wäßrigen Lösung von N,N'-Diäcetylhydrazin und Quecksilber(I)-nitrat auf Zusatz von Natriumhydrogencarbonat ausfällt. Röntgenographische und schwingungsspektrometrische Untersuchungen beweisen seine Natur als Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung ⁴⁰⁾. Durch geeignete elektronenziehende Gruppen konnten mit verschiedenen Hydraziden, Amiden und Ureiden weitere Addukte mit dreibindigem Stickstoff dargestellt werden ⁴¹⁾. Als obere Grenze der Acidität der NH-Säuren wurde von MENNE ein pK_a -Wert von 4.5 ermittelt ⁴²⁾.

1.5.2. Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff

Ein erster Hinweis auf Quecksilber(I)-Komplexe mit α - und β -Naphthylamin findet sich in einer Veröffentlichung von 1888 ⁴³⁾. ANDEREGG gelang schließlich der Nachweis, daß Quecksilber(I) in wäßriger, salpetersaurer Lösung von 1,10-Phenanthrolin komplexiert wird und isolierte die Verbindung $Hg_2(phen)_2(NO_3)_2$ ⁴⁴⁾. Dies konnte von ELDER, HALPERN und POND bestätigt werden, die außerdem noch ein Addukt der Zusammensetzung $Hg_2(phen)(NO_3)_2$ erhielten. Seine Strukturaufklärung, und damit die erste einer Quecksilber(I)-Komplexverbindung überhaupt, ergab für die Metallatome eine vollkommen asymmetrische Umgebung, da der zweizählige Ligand chelatartig nur an ein Quecksilberatom koordiniert ist ⁴⁵⁾.

WIRTH und DAVIDSON schlossen aus potentiometrischen und UV-spektroskopischen Messungen auf die Existenz eines Quecksilber(I)-Anilin-Komplexes in perchlorsaurer Lösung und folgerten daraus, daß mit Liganden geringer Basizität stabile Quecksilber(I)-Addukte zu erwarten seien ⁴⁶⁾. Diese Voraussage konnte von BRODERSEN und Mitarbeitern bestätigt werden, die mit einer Viel-

zahl von aromatischen Aminen und Stickstoffheterozyklen Quecksilber(I)-Verbindungen erhielten ^{47, 48)}, wobei für das Chinolin- ⁴⁹⁾ und Pyrazin-Addukt ⁵⁰⁾ eine Gruppen- bzw. Kettenstruktur röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Zur selben Zeit begannen TAYLOR et al. eine Reihe von Quecksilber(I)-Komplexen mit Stickstoffheterozyklen zu synthetisieren und strukturechemisch zu untersuchen ^{51 - 55)}. Nach diesen Arbeiten schien, von einigen Ausnahmen abgesehen, die Länge der Hg-Hg-Bindung mit steigender Koordinationszahl zuzunehmen. Im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung des zwitterionischen Addukts $\text{Hg}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde jedoch kürzlich gezeigt, daß die Abweichungen von einem Mittelwert von 251,3 pm für die 28 bislang strukturechemisch untersuchten Verbindungen durch eine Normalverteilung beschrieben werden können ⁵⁶⁾, d.h. die jeweilige Hg-Hg-Bindungslänge resultiert aus dem Zusammenwirken mehrerer Faktoren.

Einen wichtigen Einfluß auf die Komplexbildungstendenz hat die Basenstärke der Stickstoffliganden. KEPERT und TAYLOR vermuteten, daß der kritische pK_a -Bereich zwischen 3.35 und 5.21 liegen müsse, um stabile Quecksilber(I)-Komplexe zu erhalten ⁵⁷⁾. Durch Variation der Lösungsmittel konnte MENNE die Basenstärke modifizieren und ermittelte eine obere Grenze des pK_a -Wertes bei 5 - 6 ⁴²⁾.

Als alleiniges Kriterium für die Stabilität der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen kann der pK_a -Wert jedoch nicht dienen. Dies wurde mit der Darstellung eines Komplexes mit 4-Aminopyridin bewiesen, das einen pK_a -Wert von 9.17 aufweist ⁵⁸⁾.

1.6. Quecksilber(I)-Verbindungen mit Phosphor-, Arsen- und Antimonliganden

Von DEAN und IBBOTT stammt eine Untersuchung über das Komplexierungsverhalten von Phosphinen, Arsinen und Stibinen gegenüber Quecksilber(I)-hexafluoroarsenat in flüssigem Schwefeldioxid ⁵⁹⁾. Unter diesen Bedingungen werden mit Triphenylarsin und -stibin unlösliche 1:1-Komplexe gebildet. Dagegen konnte keine Quecksilber(I)-Phosphor-Verbindung isoliert werden, lediglich die Komplexe $\text{Hg}_2(\text{PF}_3)^{2+}$ und $\text{Hg}_2 \text{P}(\text{CF}_3)\text{Ph}_2^{2+}$ wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen. Hierbei ist jedoch nicht auszu-

schließen, daß mit Liganden, die Phenylgruppen besitzen, die Koordination an das Hg_2^{2+} -Ion über deren π -System erfolgt, ähnlich wie in den Quecksilber(I)-Aromaten-Komplexen.

Eine echte Quecksilber(I)-Arsen-Verbindung dürfte hingegen in dem Addukt $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{As}(\text{CF}_3)_3$ vorliegen ⁶⁰).

1.7. Quecksilber(I)-Kohlenstoff-Verbindungen

Während eine Vielzahl von quecksilber(II)-organischen Verbindungen der Typen RHgX und R_2Hg bekannt ist, konnte sich Analoges beim Quecksilber(I) nicht entwickeln. Die bei der Elektrolyse von Alkylquecksilberhalogeniden in flüssigem Ammoniak erhaltenen niederwertigen Verbindungen der empirischen Zusammensetzung RHg ⁶¹) stellen thermisch instabile Feststoffe mit relativ hoher elektrischer Leitfähigkeit dar, wodurch eine Formulierung als metallorganische Quecksilber(I)-Verbindung R-Hg-Hg-R ausgeschlossen ist.

Kürzlich wurde über die Bildung von Di(n-hexyl)diquecksilber bei der elektrochemischen Reduktion von Hexamethylenbromid an einer Hg-Kathode berichtet ⁶²). Dieses Ergebnis konnte jedoch von anderen Autoren nicht bestätigt werden, die unter gleichen Bedingungen nur polymere Quecksilber(II)-Produkte erhielten ⁶³).

Die ersten gesicherten Beispiele für stabile Quecksilber(I)-organische Verbindungen scheinen aber die von BLUES et al. durch Umsetzung von Quecksilber(I)-acetat, -nitrat und -chlorat(VII) mit Acetanhydrid synthetisierten Ketenide zu sein ⁶⁴).

Am häufigsten wurden bisher Komplexe des Hg_2^{2+} -Ions mit aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die erste derartige Verbindung " $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{HgCl}$ " stellte GULEWITSCH durch eine reduzierende Friedel-Crafts-Synthese her ⁶⁵). TURNER und AMMA konnten diesen korrekt als $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Hg}_2(\text{AlCl}_4)_2$ zu formulierenden Komplex durch Einwirkung von Benzol auf ein Gemisch von Hg_2Cl_2 und AlCl_3 in kristalliner Form erhalten und leiteten aus vorläufigen röntgenographischen Daten mögliche Modelle für die Bindungsgeometrie ab ⁶⁶). Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Quecksilber(I)-Aromaten-Komplexen besteht in der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in flüssigem SO_2 . Auf diese Weise konnten zahlreiche Verbindungen mit den verschiedenar-

tigsten Aromaten erhalten werden, wobei die Bindung zwischen Quecksilber(I) und Ligand über dessen π -System erfolgt ^{67 - 69}).

Eine andere Substanzklasse von Quecksilber(I)-Verbindungen stellen die mit CH-aciden Reaktanden gebildeten Produkte dar. Als erstes Beispiel hierfür muß das von HUTTNER und KNAPPE durch Umsetzung einer schwach salpetersauren, wäßrigen Lösung von Quecksilber(I)-nitrat mit Kalium-tricyanmethanid erhaltene Diquecksilber(I)-bis(tricyanmethanid) angesehen werden, das unter den Reaktionsbedingungen als schwerlösliche, weiße Verbindung anfällt ⁸). Der einzige weitere Hinweis in der Literatur auf derartige Quecksilber(I)-Addukte stammt von OTT und WEISSENBURGER, die als CH-Säuren Azidocyanacetamid und Azidomalonssäuredinitril einsetzten ⁷⁰). Eine nähere Charakterisierung dieser Verbindungen wurde jedoch weder von den genannten Autoren noch in der Folgezeit durchgeführt.

2. Problemstellung

Die allgemeine Zielsetzung dieser Arbeit bestand zunächst darin, eine größere Anzahl von Quecksilber(I)-Verbindungen mit CH-aciden Reaktanden darzustellen. Dabei sollte geprüft werden, inwieweit mit geeigneten Anionen auch lösliche Addukte synthetisiert werden können, die zur Komplexbildung mit Neutralliganden befähigt sind.

Durch Infrarot- und Raman-spektrometrische Untersuchungen sollten schließlich Aufschlüsse über die Koordinationsverhältnisse in den gebildeten Verbindungen erhalten werden.

B. Präparative Untersuchungen

1. Auswahl der Liganden

Als CH-acide Reaktanden kamen nach den bislang bekannten Literaturbeispielen sowie durch Vergleich mit den in großer Zahl eingesetzten NH-Säuren nur Verbindungen hoher Acidität bzw. schwach basische Anionen in Frage. Diese Bedingung läßt sich jedoch nur realisieren, wenn stark elektronenziehende Gruppen im Molekül vorhanden sind. Die Deprotonierung solcher Verbindungen führt daher zu Anionen, deren negative Ladung auch über die Heterofunktionen delocalisiert ist, so daß sich an den Kohlenstoffatomen nur partielle negative Ladungen befinden. Man bezeichnet derartige Carbanionen nach EBEL ⁷¹⁾ daher als partielle Kohlenstoff-Anionen.

1.1. Struktureffekte

Die verschiedenen Struktureinflüsse auf die Acidität von CH-Säuren lassen sich in induktive, mesomere und Hybridisierungs-Effekte einteilen. Dazu kommen spezielle Effekte wie d-Orbitalüberlappung bei funktionellen Gruppen mit Atomen aus höheren Perioden als Schlüsselatom und Homokonjugation, sowie sterische und stereoelektronische Effekte.

Alkylgruppen stellen durch ihren +I-Effekt schwache Elektronendonatoren dar. Dagegen zeigt die Phenylgruppe auf Grund der sp^2 -Hybridisierung induktiv eine Akzeptorwirkung, die jedoch durch einen etwa gleich großen +M-Effekt nahezu kompensiert wird.

Ähnliche Verhältnisse liegen beim Fluor vor, so daß trotz seiner hohen Elektronegativität in ungesättigten Systemen nur eine schwache Akzeptorwirkung resultiert. Eine sehr stark, vor allem induktiv, elektronenziehende Gruppe ist dagegen Trifluormethyl.

In allen anderen Gruppen mit einem -M-Effekt ist das an den Molekülrest gebundene Atom außerdem durch eine Mehrfachbindung mit einem stärker elektronegativen Element verknüpft. Hierzu gehören die Carbonyl-Substituenten -COOR und -CONH₂, bei denen der mesomere Effekt im wesentlichen für die Akzeptorwirkung verantwortlich ist. Stark elektronenziehende Gruppen mit überwie-

gendem -I-Effekt stellen die Nitrogruppe sowie die Sulfonylgruppe $-\text{SO}_2\text{R}$ dar, deren Mesomerie unter Beteiligung von d-Orbitalen am S-Atom erfolgt. Von besonderer Bedeutung für die Herstellung von hochaciden Verbindungen ist jedoch die Cyangruppe. Ihr auffallend großer -I-Effekt wird vor allem durch die sp-Hybridisierung verursacht, wodurch die Elektronegativität des C-Atoms stark erhöht wird. Zugleich ist sie durch ihren linearen Bau klein genug, daß durch benachbarte Substituenten keine sterische Hinderung der Mesomerie erfolgt, wie es etwa bei der Nitrogruppe der Fall ist. Die geringen räumlichen Anforderungen ermöglichen schließlich die Synthese von Polycyanverbindungen, in denen die Anhäufung von CN-Gruppen zu einem kumulativen Effekt führt.

1.2. Acidität

Freie Carbanionen sind im allgemeinen um so stärkere Nukleophile, je größer ihre Gleichgewichtsbasizität bzw. je geringer die Acidität der konjugaten CH-Säure ist. Niedrige Nukleophilie oder Basizität setzen eine ausgedehnte Delokalisierung der negativen Ladung voraus.

Obwohl der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen nicht immer eindeutig ist und auch andere Faktoren noch eine Rolle spielen, wurden als wichtigstes Kriterium bei der Auswahl von Liganden mit geeignetem Donorvermögen gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion die bekannten Aciditätskonstanten von CH-Säuren herangezogen.

Die umfangreichsten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von BOYD ^{72 - 74)} durchgeführt, der die reversible Protonierung verschiedener Cyankohlenstoff-Anionen durch starke Säuren in organischen Lösungsmitteln spektrometrisch untersuchte. Auf analoge Weise bestimmte WEBSTER ⁷⁵⁾ die Aciditätskonstanten einer Reihe von Polycyancyclopentadieniden.

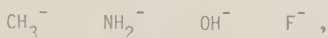
Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle die auf reines Wasser als Lösungsmittel umgerechneten pK_a -Werte einiger Cyanverbindungen angegeben.

Tab. 1: pK_a -Werte von Cyankohlenstoff-Säuren

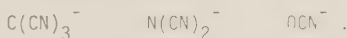
Verbindung	pK_a	Referenz
Dicyanmethan	11.19	76
Cyancyclopentadien	9.78	75
Cyanwasserstoff	9.21	77
Phenylidicyanmethan	5.80	78
1,3-Dicyancyclopentadien	2.52	75
1,2-Dicyancyclopentadien	1.11	75
p-(Tricyanvinyl)-phenylidicyanmethan	0.75	74
Methoxycarbonyldicyanmethan	-2.78	73
1,1,2,6,7,7-Hexacyanheptatrien	-3.55	73
Tricyanmethan	-5.13	73
Tricyanethenol	-5.3	73
1,1,2,4,5,5-Hexacyan-3-azapentadien	-5.8	74
1,2,4-Tricyancyclopentadien	-6.1	75
1,2,3-Tricyancyclopentadien	-7.8	75
1,1,3,3-Tetracyanpropen	-8	73
1,1,2,3,3-Pentacyanpropen	-8.5	73
2-Dicyanmethylen-	pK_1 : -8.5	73
1,1,3,3-Tetracyanpropan	pK_2 : -2.5	
Tetracyancyclopentadien	-9	75
Pentacyancyclopentadien	-11	75

2. Die Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analogie

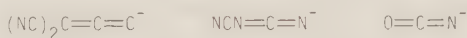
Betrachtet man die im Sinne des GRIMM'schen Hydrid-Verschiebungssatzes isosteren Ionen



so zeigen deren Beziehungen infolge der Abstufung der Elektronegativitäten der Zentralatome vorwiegend formalen Charakter. Dominierend sind vielmehr, wenn man von benachbarten Ionenpaaren absieht, ausgeprägte Unterschiede in den Basizitäten. Eine vollständige Substitution des Wasserstoffs durch Cyangruppen bewirkt infolge ihres stark elektronenziehenden Effekts demgegenüber eine weitgehende Angleichung der Eigenschaften der als Glieder einer homologen Reihe anzusehenden, mesomeriestabilisierten Ionen



Die weitgehenden Analogien in der Chemie der Pseudohalogenide Tricyanmethanid, Dicyanamid und Cyanat lassen sich, wie eine Betrachtung der Strukturformeln zeigt,



unter Annahme einer ausgeprägten Äquivalenz der C(CN)_2^- und NCN -Gruppen mit Sauerstoff interpretieren.

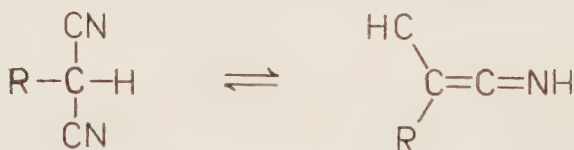
Das Prinzip der Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analogie, dessen erste Formulierungsansätze auf vergleichende Betrachtungen verschiedenartig substituierter Farbstoffmoleküle zurückgehen⁷⁹⁾, hat seine Nützlichkeit vor allem bei der Abschätzung von Reaktivitäten bewiesen⁸⁰⁾. Seine Grenzen sind allerdings dort erreicht, wo spezifische Eigenschaften der Strukturelemente eine Rolle spielen.

Eine große Anzahl von Anionen, in denen der Pseudochalkogen-Charakter der C(CN)_2 -Gruppe zum Ausdruck kommt, ist von KÖHLER und Mitarbeitern beschrieben worden⁸¹⁾. Als Beispiel seien hier nur die nitrit- und nitrat-analogenen Ionen ONC(CN)_2^- und $\text{O}_2\text{NC(CN)}_2^-$ angeführt. Die relativ große Stabilität

dieser Verbindungen ist auf die volle Einbeziehung der $C(CN)_2$ -Gruppe in das mesomere Bindungssystem der Anionen zurückzuführen.

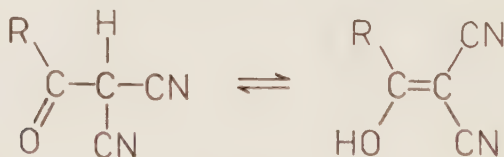
3. Tautomerie und Koordinationsmöglichkeiten

Bei den zur Umsetzung gekommenen CH-aciden Reaktanden stehen auf Grund ihrer Heterofunktionen verschiedene Donoratome für die Koordination an das Hg_2^{2+} -Ion zur Verfügung. In den wenigen Fällen, in denen die freien Säuren stabil sind, muß bereits für diese ein Tautomeriegleichgewicht berücksichtigt werden. Nitrile mit einem α -ständigen Wasserstoffatom können demnach prinzipiell auch in der Ketenimin-Form vorliegen:



Eine derartige Struktur ist bislang lediglich für das Dicyanketenimin ($R = \text{CN}$), die tautomere Form des Tricyanmethans, vorgeschlagen worden ⁸²⁾. Ab initio-Rechnungen ⁸³⁾ sowie Mikrowellenspektren ⁸⁴⁾ legen jedoch zumindest für die Gasphase die Existenz als "Cyanofom" nahe.

Bei Verbindungen mit Carbonyl-Substituenten ist weiterhin eine Enolisierung möglich, wie sie für Acyldicyanmethane nachgewiesen wurde ⁸⁵⁾:



Der Ort der Protonierung von verschiedenen Cyankohlenstoff-Anionen wurde spektrometrisch untersucht ^{73, 75)}. Mit Ausnahme des Tricyanethenolats ergab sich stets eine Bindung an den Kohlenstoff unter Bildung der entsprechenden CH-Säure.

Aber weder aus den Strukturen der freien Säuren, noch durch chemische Untersuchungsmethoden, wie etwa Alkylierungsreaktionen, kann auf den Bindungsort des Metallions geschlossen werden, da neben kinetischen Effekten und unterschiedlichen Reaktionsmechanismen insbesondere die thermodynamische Stabilität des gebildeten Produkts maßgebend ist. Allgemein ist vielmehr zu erwarten, daß derartige ambidente Anionen über die Atome mit der größten Elektronendichte koordinieren. Berechnungen der Ladungsverteilung in einigen Cyankohlenstoff-Anionen nach dem einfachen HMO-Verfahren⁸⁶⁾ sowie der PPP-Methode⁸⁷⁾ ergaben die höchsten Elektronendichten für die Cyanstickstoffatome. Bei Anionen mit mesomeriefähigen Carbonyl-Substituenten resultiert wegen der starken Elektronegativität auch eine hohe Ladungsdichte am Sauerstoff, der damit ebenfalls als Donoratom in Frage kommt.

4. Darstellung schwerlöslicher Quecksilber(I)-Verbindungen

Die Umsetzungen einer Reihe von CH-aciden Reaktanden mit Quecksilber(I)-nitrat in wäßriger Lösung führten im Rahmen dieser Arbeit zu schwerlöslichen Quecksilber(I)-Addukten. Dabei wurden die Liganden, wenn möglich, als freie Säuren eingesetzt, meistens jedoch in Form ihrer wasserlöslichen Alkalimetallsalze.

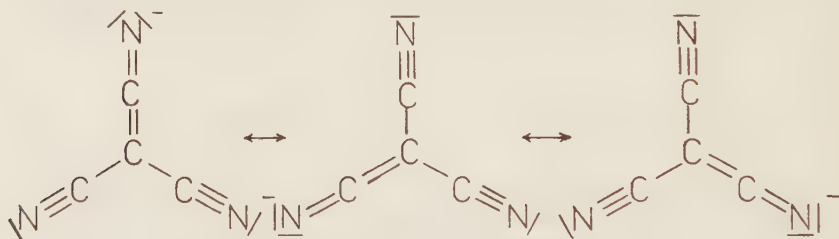
4.1. Cyankohlenstoff-Anionen

Cyankohlenstoff-Säuren sind organische Moleküle, die eine große Anzahl von Cyangruppen enthalten und leicht in Wasserstoffionen und mesomeriestabilisierte Anionen dissoziieren. Viele dieser Säuren sind in ihrer Stärke mit Mineralsäuren vergleichbar und können normalerweise nur als Salze isoliert werden.

4.1.1. Cyanmethanide

4.1.1.1. Tricyanmethanid

Auf die Zugehörigkeit des Tricyanmethanidions zur Verbindungsklasse der Pseudohalogenide haben bereits BIRCKENBACH und HUTTNER aufmerksam gemacht ⁸⁸⁾. Für das Natrium- ⁸⁹⁾ und Kaliumsalz ⁹⁰⁾ wurde durch Röntgenstrukturuntersuchungen eine strenge Planarität des Anions mit D_{3h} -Symmetrie nachgewiesen. Damit lassen sich die im Tricyanmethanidion vorliegenden Bindungsverhältnisse gut durch die mesomeren Grenzformeln wiedergeben, nach denen die Ladung weitgehend am Nitrilstickstoff lokalisiert ist:



MO-Berechnungen mit Hilfe der erweiterten Hückel-Theorie ergaben in Übereinstimmung hiermit, daß die Stickstoffatome beträchtlich negativer ($\sigma + \pi = 1,114$) als das zentrale C-Atom ($\sigma + \pi = -0,0374$) sind ⁹¹⁾. Diese Werte korrelieren weitgehend mit den bei ESCA-Untersuchungen gemessenen C- und N-1s-Energieniveaus ⁹²⁾. Es ist daher anzunehmen, daß die Koordination über Stickstoff erfolgt, wobei gleichzeitig die Planarität des Liganden erhalten bleiben kann.

Wegen der weitgehenden Delokalisierung der Ladung sind die drei Cyan-N-Atome in gleicher Weise zum Aufbau koordinativer Bindungen befähigt. Dies führt dazu, daß Tricyanmethanid nicht nur als einzähliger Ligand zu fungieren vermag, sondern vielmehr bevorzugt in Brückenfunktion auch zwei- und dreizählig. Auf Grund der vier nichtbindenden Elektronenpaare sollte prinzipiell sogar eine koordinative Vierzähligkeit möglich sein, die für Dimethylthalliumtricyanmethanid auch nachgewiesen wurde ⁹³⁾.

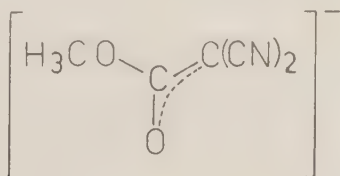
Die umfangreichsten Untersuchungen liegen jedoch über die Tricyanmethanide der zweiwertigen 3d-Metalle vor^{91, 94}). Es handelt sich hierbei um Koordinationspolymere, in denen der anionische Ligand in Brückenfunktion dreizählig wirkt, so daß die Metallatome oktaedrische Umgebung besitzen. Durch eine Röntgenstrukturanalyse von Kupfer(II)-tricyanmethanid konnte dieser Verbindungstyp bestätigt werden⁹⁵). Infolge der Ausbildung koordinativer Metall-Ligand-N-Bindungen zeigen die ESCA-Spektren die erwartete Erhöhung der N-1s-Bindungsenergien⁹²).

Für das bei der Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit Kalium-tricyanmethanid gebildete Diquecksilber(I)-bis(tricyanmethanid) ist schon auf Grund seiner Unlöslichkeit in organischen Solventien eine ähnliche polymere Struktur anzunehmen. Durch Vergleich mit dem Silbersalz, in dem jedes Hg-Atom in Form einer flachen Pyramide von drei N-Atomen verschiedener $C(CN)_3$ -Gruppen umgeben ist⁹⁶), scheint eine polymer-tetraedrische Struktur, wie sie auch für das Phenylquecksilbertricyanmethanid vorgeschlagen wurde⁹⁷), am wahrscheinlichsten.

4.1.1.2. Dicyanmethanide

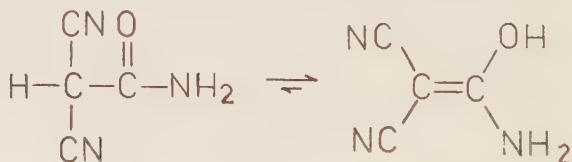
Der Pseudohalogenidcharakter von Verbindungen des Typs CX_3^- ist besonders stark ausgeprägt, wenn $X = CN$ ist. Er bleibt aber auch dann noch deutlich spürbar, wenn die Nitrilgruppen schrittweise durch andere elektronegative, mesomeriefähige Substituenten wie $-COR$ oder $-SO_2R$ ersetzt werden. Insbesondere Liganden des Typs $C(CN)_2X^-$ weisen in ihrem Koordinationsverhalten sowohl Beziehungen zu den klassischen Pseudohalogeniden als auch zu homologen Oxoanionen auf, entsprechend dem sauerstoffanalogen Charakter der $C(CN)_2$ -Gruppe.

So läßt sich das Methoxycarbonyldicyanmethanidion als Kohlensäurederivat auffassen:



Neben den Cyanstickstoffatomen muß hier auch die Carbonylfunktion für die Koordination in Betracht gezogen werden. Die Unlöslichkeit der gebildeten Quecksilber(I)-Verbindung legt eine polymere Struktur nahe, wobei der Carbonylsauerstoff die Rolle des dritten Stickstoffatoms im Tricyanmethanidion übernehmen kann. Ein detaillierter Strukturvorschlag ist jedoch nicht möglich, da die C-C=O-Bindung gewinkelt ist.

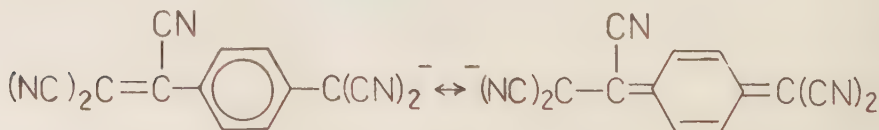
Während freie Carbaminsäure unbeständig ist, läßt sich ihr Dicyanmethylen-Analoges, das Carbamyldicyanmethan, ohne Schwierigkeiten isolieren. Auf Grund des IR-Spektrums liegt diese Verbindung weitgehend in der Enolform vor, d.h. als 1,1-Dicyan-2-hydroxy-2-aminoethen:



Neben dem Sauerstoff und den Cyanstickstoffatomen kann möglicherweise auch noch die Aminogruppe als Donator wirken, deren Basizität durch den stark elektronenziehenden Effekt der Dicyanvinyl-Gruppe erniedrigt wird.

Eine der wenigen CH-Säuren, die in freier Form stabil sind, stellt das p-Toluolsulfonyldicyanmethan $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ dar, das sich von der entsprechenden Sulfonsäure ableitet. In dem bei der Deprotonierung gebildeten Dicyanmethanid-oxoanion kann die negative Ladung über die SO_2 -Gruppe delokalisiert werden. Damit ist eine Koordination an die Sauerstoffatome möglich, wobei die Sulfonylgruppe auch zweizählig wirken kann.

Zu den Verbindungen, in denen nur CN-Gruppen als Heterofunktionen vorhanden sind, gehört schließlich das p-(Tricyanvinyl)phenyldicyanmethanidion. Die Acidität der konjugaten CH-Säure ist geringer als bei vergleichbaren Cyan-kohlenstoff-Säuren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in einer der beiden mesomeren Grenzformeln eine chinoide Struktur mit relativ hoher Energie vorliegt:



Trotzdem ist das Donorvermögen noch ausreichend niedrig, um ein stabiles Quecksilber(I)-Addukt erhalten zu können. Darin kommt der sehr stark elektronenziehende Effekt der Tricyanvinyl-Gruppe zum Ausdruck, da mit der sauerstoffanalogen Verbindung, dem Anion des α, α -Dicyan-p-toluoylcyanid $\text{NC-CO-C}_6\text{H}_4\text{-C(CN)}_2^{-98}$, nur eine Disproportionierungsreaktion erfolgt.

4.1.2 Cyanpropenide

Den einfachsten Vertreter der vinylenhomologen Cyanmethin-Verbindungen stellt das 1,1,3,3-Tetracyanpropenidion dar:



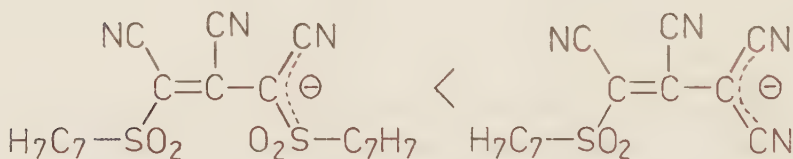
Infolge der Äquivalenz beider mesomerer Grenzstrukturen und der damit verbundenen großen Stabilität des Anions besitzt die konjugate CH-Säure eine sehr hohe Acidität. Die bei der Umsetzung mit Quecksilber(I)-nitrat erhaltene weiße Verbindung weist jedoch überraschend eine starke Hydrolyseempfindlichkeit unter Bildung eines gelben basischen Produkts auf, so daß in stark salpetersaurer Lösung gearbeitet werden muß.

Durch Substitution in 2-Stellung wird dieser Effekt aber zurückgedrängt; gleichzeitig tritt bei der Adduktbildung eine bathochrome Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich des Spektrums auf. So wird mit 2-Methyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid in schwach saurem Medium eine blaßgelbe Verbindung erhalten, während mit dem 2-phenylsubstituierten Linanden in fast neutraler Lösung ein tiefgelbes Produkt resultiert.

Dagegen verläuft die Umsetzung mit 2-Cyanmethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid wider Erwarten unter Disproportionierung, obwohl die CH-Säure dieses "trimeren Malodinitrils" einen pK_a -Wert von -7 besitzt⁹⁹⁾. Dies bedeutet, daß die in einer Röntgenstrukturanalyse für das Kaliumsalz nachgewiesene leichte Abweichung von der Planarität¹⁰⁰⁾ praktisch ohne Einfluß auf die hohe Mesomeriestabilisierung im Anion bleibt. Damit scheint die Cyanmethyl-Gruppe

zwar nicht durch einen stereoelektronischen Effekt die Disproportionierung zu bewirken, möglicherweise jedoch durch Ausbildung einer tautomeren Ketenimin-Struktur¹⁰¹⁾.

Sehr gut zur Darstellung von stabilen Quecksilber(I)-Verbindungen sind pentasubstituierte Propenide geeignet, die neben den Nitrilgruppen auch noch Sulfonylreste tragen. So liefern die Umsetzungen mit den Natriumsalzen von 1,1,2,3-Tetracyan-3-p-toluolsulfonylpropenid und 1,2,3-Tricyan-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)propenid tiefgelbe Produkte. Der schwächere elektronenziehende Effekt der Tosylgruppen zeigt sich jedoch in den mit steigender CN-Substitution zunehmenden Löslichkeiten der entsprechenden Quecksilber(I)-Addukte:

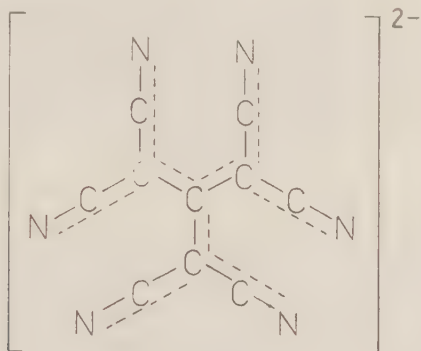


Während das Tricyanpropenid sofort einen voluminösen Niederschlag bildet, scheidet sich mit der Tetracyan-Verbindung das Produkt erst nach einiger Zeit in Form von langen, dünnen Nadeln ab. 1,1,2,3,3-Pentacyanpropenid ergibt dagegen unter diesen Bedingungen kein Quecksilber(I)-Addukt mehr, da dessen Löslichkeit zu groß ist.

4.1.3. 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid

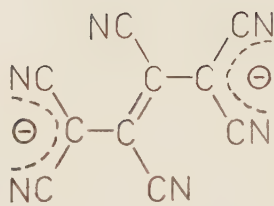
Die Anhäufung von Nitrilgruppen erlaubt eine so weitgehende Delokalisierung der negativen Ladung, daß sogar Dianionen sehr stabil sein können. Hierzu gehört das hoch symmetrische 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid-ion, das sich gemäß der $\text{O}=\text{C}(\text{CN})_2$ -Analogie in die Reihe der carbonat-analogen Ionen einfügt. Nach dem Valenz-Struktur-Formalismus sind für dieses Anion insgesamt 27 Grenzformeln möglich, wobei die Bindungsverhältnisse

jedoch im wesentlichen durch die Strukturen mit den Ladungen an den Stickstoffatomen wiedergegeben werden, so daß sich zur Beschreibung am besten folgendes Resonanzhybrid eignet:



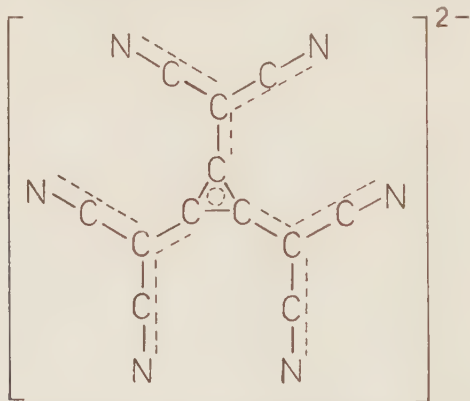
Durch eine Röntgenstrukturanalyse des Calciumsalzes konnte die hohe Symmetrie des Anions bestätigt werden. Es ist allerdings nicht planar gebaut, sondern propellerförmig, wodurch die Abstoßung zwischen den Cyangruppen beträchtlich vermindert wird, ohne daß dabei eine merkliche Beeinträchtigung der π -Überlappung resultiert ¹⁰²⁾. In Übereinstimmung hiermit ist auch die hohe Acidität der konjugaten zweibasigen Säure, insbesondere der niedrige pK_a -Wert für die zweite Dissoziationsstufe. Dieser scheint aber noch nicht ausreichend negativ zu sein, da die gebildete Quecksilber(I)-Verbindung eine deutliche Hydrolysetendenz zeigt und nur in stark saurer Lösung analysenrein erhalten werden kann. Im Gegensatz zu den farblosen Alkali- und Erdalkalisalzen besitzt das Addukt wiederum eine gelbe Farbe.

Daß eine hohe Mesomeriestabilisierung von ausschlaggebender Bedeutung für das Donorvermögen derartiger Anionen ist, zeigt sich am isomeren 1,1,2,3,4,4-Hexacyanbutendiid ¹⁰³⁾, das unter sofortiger Disproportionierung reagiert, da durch seine kettenförmige Struktur eine gleichmäßige Delokalisierung der beiden negativen Ladungen verhindert wird:



4.1.4. 3-Dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diylbis(dicyanmethanid)

Das percyansubstituierte Dianion des Trimethylencyclopropans kann als Dicyanmethylen-Analoges des Deltations aufgefaßt werden. Auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums trägt die aromatische Cyclopropeniumstruktur nur wenig zur Stabilität des Systems bei ¹⁰⁴), so daß auch hier ein Hybrid der verschiedenen Grenzformeln die Bindungsverhältnisse am besten wiedergibt:



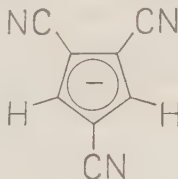
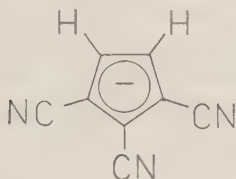
Da die Umwandlung des in Form seines Bis(tetrabutylammonium)-Salzes isolierten Liganden durch Metathese in ein wasserlösliches Alkalimetallsalz wegen seiner leichten Oxidierbarkeit zum entsprechenden Radikal-Anion ¹⁰⁵) nicht gelang, wurde er direkt mit Quecksilber(I)-nitrat in Methanol als Lösungsmittel umgesetzt.

4.1.5. Cyancyclopentadienide

Der bekannteste CH-acide Kohlenwasserstoff neben dem Acetylen ist wohl das Cyclopentadien, dessen Anion infolge seines π -Elektronen-Sextetts stabilisiert ist. Die sukzessive Einführung von Cyangruppen bewirkt eine starke Erhöhung der Acidität, so daß die Cyancyclopentadienide in ihrem Donorvermögen gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion je nach Substitutionsgrad alle Reaktionsmöglichkeiten aufweisen.

4.1.5.1. Tricyancyclopentadienide

Da mit Monocyancyclopentadienid und den beiden isomeren Dicyancyclopentadieniden auf Grund ihrer hohen pK_a -Werte keine erfolgreichen Umsetzungen zu erwarten waren, begannen die Untersuchungen mit den tricyanierten Anionen:



In dieser Formelschreibweise ist allerdings nicht berücksichtigt, daß die negative Ladung wie bei den anderen Cyankohlenstoff-Anionen hauptsächlich über die Nitrilgruppen delokalisiert ist.

Die konjugaten Säuren beider Isomere besitzen stark negative pK_a -Werte. Überraschend führt jedoch die Reaktion des 1,2,3-Tricyancyclopentadienids mit Quecksilber(I)-nitrat zu einem weißen Produkt, das schon in der Lösung nach kurzer Zeit unter Disproportionierung zerfällt. Dagegen liefert die Umsetzung mit dem stärker basischen 1,2,4-Isomeren eine stabile, weiße Quecksilber(I)-Verbindung.

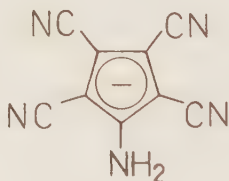
Zur Erklärung dieses Ergebnisses bedarf es der Berücksichtigung der sterischen Erfordernisse an eine Koordination. Auf Grund der Ladungsdichteverteilung kann ein π -Komplex, d.h. eine Pentahapto-Struktur, ausgeschlossen werden. Vielmehr ist eine Koordination über die Cyanstickstoffatome anzunehmen, so daß eine polymere Struktur resultiert, in der der anionische Ligand in

Brückenfunktion mehrzählig wirkt. Dafür spricht auch die Unlöslichkeit der Verbindung in organischen Solventien. Offenbar ist nun die Bildung eines derartigen Koordinationspolymeren nicht möglich, wenn die Cyangruppen vicinal angeordnet sind.

Analoge Verhältnisse wurden für die Carbonylkomplexe von Mangan(I) und Rhodium(I) gefunden ¹⁰⁶⁾.

4.1.5.2. Aminotetracyancyclopentadienid

Die vier Nitrilgruppen im Tetracyancyclopentadienidion ermöglichen bereits eine derartige vollständige Delokalisierung der negativen Ladung, daß sogar noch zusätzliche Ladungsdichte von einem weiteren Substituenten übernommen werden kann. So hat das sich vom Aminotetracyancyclopentadienid ableitende Zwitterion einen pK_a -Wert von 2.0 ¹⁰⁹⁾, während das Aniliniumion einen Wert von 4.6 aufweist. Diese Daten zeigen, daß die Tetracyancyclopentadienidyl-Gruppe elektronenziehend wirkt, obgleich sie eine negative Ladung besitzt. In ihrer Reaktivität ist sie nahezu einer normalen Phenylgruppe äquivalent. Daher war eine erfolgreiche Umsetzung von Aminotetracyancyclopentadienid mit Quecksilber(I)-nitrat zu erwarten, wobei jedoch im Gegensatz zum Anilinaddukt ⁴⁷⁾ aus Gründen der Elektroneutralität nur eine 1:2-Verbindung gebildet werden kann:

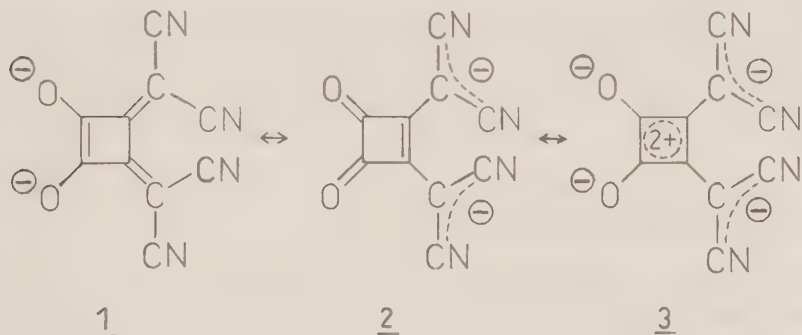


Das erhaltene hellgelbe Produkt besitzt wahrscheinlich ebenfalls eine polymere Struktur, da neben der Aminogruppe auch noch die Nitrilgruppen koordinieren können.

4.2. Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analoge

In den vorangehenden Abschnitten wurde bereits vereinzelt auf die durch den Pseudochalkogen-Charakter der Dicyanmethylen-Gruppe bedingte Analogie zu entsprechenden Sauerstoffverbindungen hingewiesen. Dabei handelt es sich jedoch stets um Substanzen, deren $C(CN)_2$ -Gruppen nicht einfach durch Substitution von Sauerstoffatomen eingeführt werden können. Hingegen liefern Oxo-kohlenstoff-Säuren bzw. deren Ester mit Malonsäuredinitril Kondensationsprodukte, die als Dicyanmethylen-Analoge aufzufassen sind.

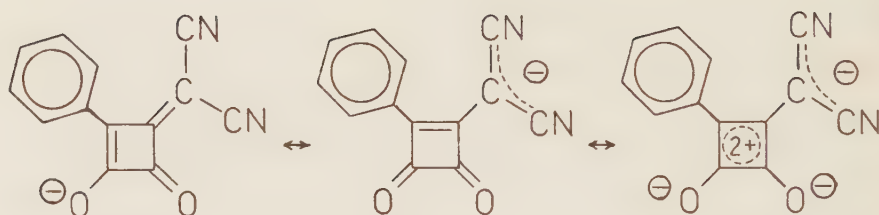
Vom bekanntesten Oxokohlenstoff-Anion, dem Squarad dianion, leitet sich auf diese Weise das 3,4-Bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diolat ab:



Zur Erklärung der tiefgelben Farbe dieser Verbindung wurde die Cyclobutendiylum-Struktur 3 als Chromophor vorgeschlagen¹⁰⁸⁾. Solange keine Daten über die Verteilung der Ladungsdichte vorliegen, ist jedoch eine Entscheidung darüber, welche der drei Grenzformeln am meisten zum Resonanzhybrid beiträgt, nicht möglich.

Im Quecksilber(I)-Addukt erfolgt die Bindung an das Metallion wahrscheinlich sowohl über Sauerstoff als auch CN-Stickstoff unter Bildung eines Koordinationspolymeren, wobei das Dianion als Ligand in Brückenfunktion mehrzählig wirkt.

Ein ähnliches mesomeres Vierringsystem enthält das Dicyanmethylen-Analoge vom Anion des 3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dions:



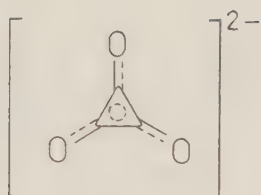
In diesem Fall läßt sich auch die freie Säure isolieren, die eine hohe Acidität aufweist.

Die erhaltende Quecksilber(I)-Verbindung ist wohl hauptsächlich als Addukt des 4-Phenyl-3-dicyanomethylen-2-oxo-4-cyclobuten-1-olats aufzufassen, wobei die Schwerlöslichkeit wiederum auf eine polymere Struktur hindeutet.

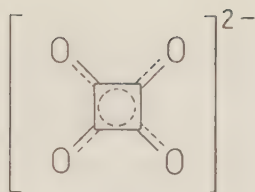
4.3. Oxokohlenstoff-Anionen

Nach den erfolgreichen Umsetzungen mit den Dicyanomethylen-Analogen lag es nahe, auch die entsprechenden Sauerstoffverbindungen auf ihre Reaktivität gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion zu überprüfen, zumal in der Literatur weder über derartige Quecksilber(I)- noch Quecksilber(II)-Addukte berichtet wird.

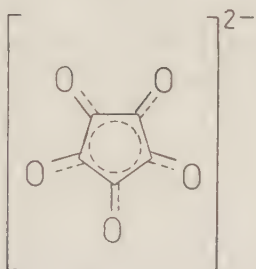
Die Dianionen der monozyklischen Oxokohlenstoffe mit der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$ stellen nach WEST et al. ¹⁰⁹⁾ eine neue Klasse mesomeriestabilsierter, nichtbenzoider aromatischer Substanzen dar. In Übereinstimmung mit MO-Berechnungen ¹¹⁰⁾ zeigen spektroskopische Daten ^{111, 112)} und Röntgenstrukturanalysen ^{113 - 115)}, daß es sich um planare, symmetrische Systeme handelt, die eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen erlauben. Von den Gliedern dieser Reihe sind die Dianionen des 2,3-Dihydroxy-2-cyclopropen-1-ons ¹¹⁶⁾ 1 und des 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dions ¹¹⁷⁾ 2 erst vor kurzem synthetisiert worden, während das Krokonat- 3 und Rhodizonat 4 schon lange bekannt sind ¹¹⁸⁾:



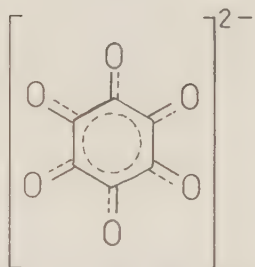
1



2



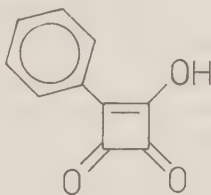
3



4

Die hohe Stabilität dieser Anionen ist die Ursache für die niedrigen pK_a -Werte der konjugaten Säuren, die mit denen von Mineralsäuren vergleichbar sind.

MO-Berechnungen ergeben auch für phenylsubstituierte Oxokohlenstoffe, wie das Anion des 3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dions, eine π -Elektronen-delokalisierung¹¹⁹⁾, so daß die zugehörige Säure 5 ebenfalls eine hohe Acidität besitzt:



5

Die pK_a -Werte dieser vinylogenen Carbonsäuren wurden spektrometrisch bestimmt und sind in der folgenden Tabelle zum Vergleich zusammengestellt:

Tab. 2: pK_a -Werte von Oxokohlenstoff-Säuren

Verbindung	pK_1	pK_2	Referenz
$H_2C_3O_3$	2.57	6.03	120
$H_2C_4O_4$	0.54	3.48	121
$H_2C_5O_5$	0.80	2.24	122
$H_2C_6O_6$	1	4.72	123
<u>5</u>	-0.22		119

Da die Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit Kaliumrhodizonat unter Disproportionierung verläuft, wurde auf die Synthese des 2,3-Dihydroxy-2-cyclopropen-1-ons wegen seiner noch wesentlich geringeren Acidität verzichtet. Die Reaktion mit 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion liefert dagegen ein zitronengelbes Produkt, das im Gegensatz zu allen anderen dargestellten Quecksilber(I)-Verbindungen an der Luft nicht stabil ist und sich nach einigen Tagen unter Metallabscheidung zersetzt, während es unter Stickstoff unbegrenzt haltbar ist.

Auf Grund der deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Spektralbereich erfolgt, wie bereits bei einigen Addukten mit Cyankohlenstoff-Anionen beobachtet, im Unterschied zu den farblosen Alkali- und Erdalkalisquaraten offenbar eine merkliche Wechselwirkung zwischen dem delokalisierten π -Elektronensystem des Liganden und dem Hg_2^{2+} -Ion, für dessen Metall-Metall-Bindung GRDENIC¹²⁴⁾ einen partiellen Doppelbindungscharakter postuliert hat.

Aus röntgenographischen Daten der Salze zweiwertiger 3d-Metalle leiteten WEST und NIU eine Kettenstruktur ab, wobei das Dianion der Quadratsäure als Bischelatligand fungiert¹²⁵⁾. Neuere Untersuchungen an Einkristallen von $NiC_4O_4 \cdot 2H_2O$ ergaben jedoch eine dreidimensionale Anordnung, indem jedes Anion an vier verschiedene Metallionen gebunden ist¹²⁶⁾. Eine ähnliche polymere Struktur liegt wohl auch in der Quecksilber(I)-Verbindung vor. Wegen

des fehlenden Hydratwassers dürfte allerdings keine oktaedrische Koordination erreicht werden.

Hingegen weisen die Krokonate zweiwertiger Übergangsmetalle in Form ihrer Trihydrate Kettenstrukturen auf, in denen jedes Anion mit zwei Sauerstoffatomen chelatartig an das eine Metallion gebunden ist und über ein drittes Sauerstoffatom an das andere, derart, daß zwei nichtbenachbarte Carbonylfunktionen unkoordiniert bleiben. Dabei behält das Krokonaton in der Kupferverbindung ¹²⁷⁾ seine D_{5h} -Symmetrie, während es im Zink- ¹²⁷⁾ und Mangansalz ¹²⁸⁾ nur noch C_{2v} -Symmetrie besitzt. Diese Annäherung an die Struktur der Krokonsäure mit ihrer Endiolgruppe kann auf merkliche kovalente Bindungsanteile zurückgeführt werden. In der wiederum wasserfrei anfallenden orangefarbenen Quecksilber(I)-Verbindung liegt wahrscheinlich eine ähnliche Anordnung vor.

Die Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit 3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion liefert ein hellgelbes Produkt, das in Form von dünnen Nadeln kristallisiert. Im Unterschied zu den anderen Oxokohlenstoff-Anionen erfolgt auch keine Farbvertiefung. Die merkliche Löslichkeit dieses Addukts dürfte auf den Phenylsubstituenten zurückzuführen sein, durch den möglicherweise die Bildung eines Koordinationspolymeren eingeschränkt ist.

5. Darstellung löslicher Quecksilber(I)-Verbindungen

Eine Anhäufung von stark elektronenziehenden Substituenten verbunden mit der Möglichkeit zu einer ausgedehnten Delokalisierung von negativer Ladung führt zu Anionen, in denen die verschiedenen Donoratome nur noch eine geringe Elektronendichte aufweisen. Wenn diese nicht mehr ausreicht, um die Wassermoleküle im Diaquokomplex des Hg_2^{2+} -Ions zu verdrängen, so findet keine Adduktbildung statt. Dieser Fall tritt nun bei einigen Carbanionen ein, die durch ihre Polycyansubstitution eine äußerst geringe Basizität besitzen. Die pK_a -Werte der konjugaten Säuren können jedoch auch hier nur als erster Anhaltspunkt dienen. Daneben ist offenbar eine hohe Symmetrie, die eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Ladungsdichte erlaubt, erforderlich.

5.1. Arbeitsmethodik

Das Problem bei der Isolierung derartiger Quecksilber(I)-Verbindungen besteht darin, sie von den Gegenionen der Ausgangssubstanzen abzutrennen. Auf Grund der vergleichbaren Löslichkeiten resultiert beim Abdunsten des Lösungsmittels lediglich ein Konglomerat.

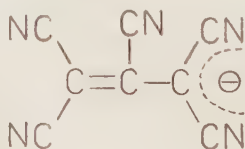
Es bietet sich daher folgender Weg an: Die doppelte Umsetzung wird durch Bildung eines schwerlöslichen Produkts aus dem Anion des Quecksilber(I)-Salzes und dem Gegenion des Carbanions erzwungen, während die gewünschte Quecksilber(I)-Verbindung in Lösung verbleibt und daraus leicht isoliert werden kann:



Da das Chlorat(VII)-Ion ein schwerlösliches Kaliumsalz bildet, lag es nahe, die Synthesen mit Quecksilber(I)-chlorat (VII) und den Kaliumsalzen der Cyan-kohlenstoff-Säuren durchzuführen. Als Lösungsmittel ist Methanol am besten geeignet, einmal wegen der gegenüber Wasser noch wesentlich geringeren Löslichkeit von Kaliumchlorat (VII), zum anderen wegen der besseren Löslichkeit der Carbanionen, wodurch mit konzentrierten Lösungen gearbeitet werden kann. Die Quecksilber(I)-Verbindungen fallen beim isothermen Abdampfen des Lösungsmittels teilweise in Form gut ausgebildeter Kristalle an. Sie werden jedoch ebenso wie die schwerlöslichen Addukte stets solvatfrei erhalten und sind daher noch am ehesten mit dem Quecksilber(I)-trifluoracetat vergleichbar, das wasserlöslich ist, obwohl es keinen Diaquokomplex bildet.

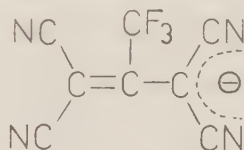
5.2. Cyanpropenide

Das percyansubstituierte 1,1,2,3,3-Pentacyanpropenidion kann als Dicyan-vinyloges des Tricyanmethanidions aufgefaßt werden:



Durch den starken -I-Effekt der Nitrilgruppe in 2-Stellung wird die Basizität gegenüber dem 1,1,3,3-Tetracyanpropenidion noch weiter verringert. Dies führt dazu, daß bei der Umsetzung des Kaliumsalzes mit Quecksilber(I)-nitrat in salpetersaurer, wäßriger Lösung kein Addukt ausfällt. Lediglich in neutralem Medium werden nach längerem Stehenlassen orangefarbene Nadeln erhalten, die sich jedoch als basische Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung erweisen.

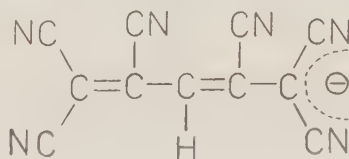
Der starke elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppe wird durch die Tatsache demonstriert, daß sich das 2-Trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenidion analog wie das pentacyansubstituierte Anion verhält:



Im Gegensatz zur 2-Methyl-Verbindung, die ein schwerlösliches Addukt liefert, wird ebenfalls eine in Methanol sehr gut lösliche Quecksilber(I)-Verbindung erhalten.

5.3. Cyanpentadienide

Von den nächsthöheren Vinylenhomologen wurde das 1,1,2,4,5,5-Hexacyanpentadienidion eingesetzt:

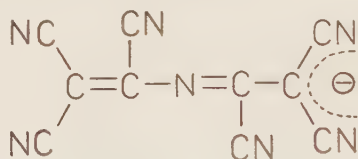


Die Verlängerung der Kohlenstoffkette bewirkt offenbar keine merkliche Beeinträchtigung der Ladungsdelokalisierung, wobei der sehr stark elektronenzie-

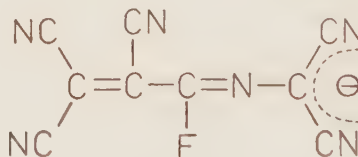
hende Effekt der beiden Tricyanvinylgruppen wahrscheinlich ausschlaggebend ist. In Übereinstimmung hiermit ergibt die Röntgenstrukturanalyse für das Anion einen planaren Bau mit der sterisch günstigen W-Konformation des Kohlenstoffgerüsts ¹²⁹⁾.

Der Einbau eines Stickstoffatoms in das konjugierte Pentadiensystem führt zu Anionen, die ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden homonuklearen Verbindungen besitzen.

Am deutlichsten wird dies am Beispiel des Aza-Analogen zum vorherigen Cyan-kohlenstoff-Anion, dem 1,1,2,4,5,5-Hexacyan-3-azapentadienidion:



Eine ähnliche Verbindung, in der allerdings eine Nitrilgruppe durch ein Fluoratom ersetzt ist, stellt das 3-Fluor-1,1,4,5,5-pentacyan-2-azapentadienidion dar:

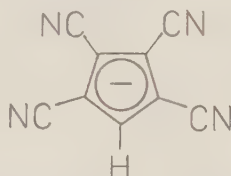


Obwohl das Anion nach einer Röntgenstrukturuntersuchung ¹³⁰⁾ auf Grund von sterischen Effekten nicht planar gebaut ist, besitzt es dennoch eine so hohe Mesomeriestabilisierung, daß nur eine geringe Basizität resultiert.

5.4. Cyclopentadienide

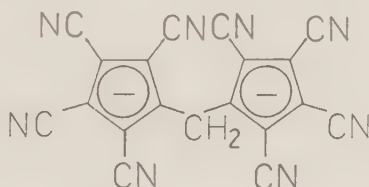
5.4.1. Cyancyclopentadienide

Im Tetracyancyclopentadienidion ist die negative Ladung vollständig über die Nitrilgruppen delokalisiert, so daß es trotz seines anionischen Charakters sogar einen elektronenziehenden Effekt ausübt:



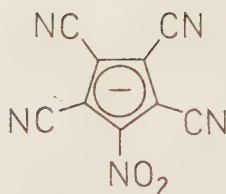
Deshalb ist im Vergleich zu den Tricyancyclopentadieniden ein geringeres Koordinationsvermögen gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion zu erwarten, was sich auch in der hohen Löslichkeit der erhaltenen Quecksilber(I)-Verbindung zeigt.

Dagegen zersetzt sich überraschenderweise das bei der Umsetzung mit dem Methylenbis(tetracyancyclopentadienid)dianion¹³¹⁾ gebildete Produkt unter Disproportionierung:



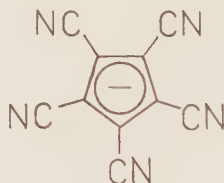
Hierfür ist wahrscheinlich nicht der schwache +I-Effekt der Methylengruppe verantwortlich, sondern vielmehr ungünstige sterische Voraussetzungen bei der Bildung eines Koordinationspolymeren.

Die elektrophile Substitution des Wasserstoffatoms im Tetracyancyclopentadienidion durch eine Nitrogruppe führt zu einer weiteren Verringerung der Ladungsdichte, da $-\text{NO}_2$ sowohl induktiv als auch mesomer stark elektronenziehend wirkt:



In Übereinstimmung hiermit liefert das Nitrotetracyanocyclopentadienidion eine sehr gut lösliche Quecksilber(I)-Verbindung.

Das Cyankohlenstoff-Anion mit der geringsten Basizität ist das Pentacyanocyclopentadienidion, das selbst durch Perchlorsäure in Acetonitril nicht mehr protoniert wird ⁷⁵⁾:

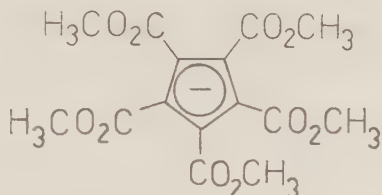


Aus der Löslichkeit der Quecksilber(I)-Verbindung kann jedoch nicht auf einen π -Komplex mit Pentahapto-Struktur geschlossen werden. Vielmehr ist infolge der Ladungsverteilung wie bei den unlöslichen Addukten eine Koordination nur über die Cyanstickstoffatome möglich. Analoge Verhältnisse liegen in dem von WEBSTER ¹⁰⁷⁾ als "Decacyanferrocen" bezeichneten Eisen(II)-Salz vor, das auf Grund seiner chemischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten ¹⁰⁶⁾ als Fe(II)-Komplex mit einer polymeren Struktur anzusehen ist.

5.4.2. Pentamethoxycarbonylcyclopentadienid

Die äußerst geringe Basizität des percyansubstituierten Cyclopentadienidrings ist neben dem stark elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe vor allem darauf zurückzuführen, daß durch deren linearen Bau das Anion eine völlig planare Struktur besitzt und somit keinerlei Beeinträchtigung der Ladungsdelokalisierung erfolgt.

Im Pentamethoxycarbonylcyclopentadienidion ist dagegen infolge der sterischen Hinderung keine koplanare Einstellung aller Estergruppen mit der Ringebene möglich, so daß zusammen mit dem schwächeren -I-Effekt von $\text{-CO}_2\text{CH}_3$ eine deutliche Basizitätszunahme resultiert:



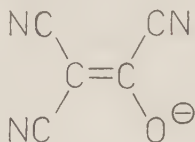
Dementsprechend läßt sich auch die konjugate Säure in freier Form isolieren, deren pK_a -Wert allerdings noch deutlich negativ ist ¹³²⁾.

Trotzdem wird bei der Umsetzung mit dem Kaliumsalz eine lösliche Quecksilber(I)-Verbindung erhalten. Ihre geringe Stabilität zeigt sich aber in dem nach einigen Tagen zu beobachtenden Zerfall der gut ausgebildeten Kristalle unter Metallabscheidung.

Für die Koordination des Liganden kommen ohne Zweifel nur die Carbonylsauerstoffatome der Estergruppen in Frage, ähnlich wie im entsprechenden Fe(II) -Salz, das ebenfalls keine Ferrocenstruktur besitzt ¹³²⁾.

5.5. Tricyanethenolat

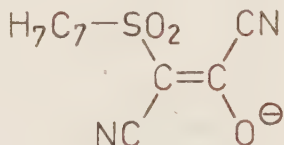
Eine sehr starke OH-Säure stellt das Tricyanethenol dar, das nur in Form seiner Salze isoliert werden kann:



Die gut kristalline Quecksilber(I)-Verbindung zeigt jedoch nach einiger Zeit deutliche Zersetzungserscheinungen. Offenbar wird durch das Donorvermögen des "harten" Sauerstoffs die Disproportionierung des Hg_2^{2+} -Ions begünstigt.

Der schwächere elektronenziehende Effekt der Sulfonylgruppe kommt wieder im

1,2-Dicyan-2-p-toluolsulfonylethenolation ¹³³⁾ zum Ausdruck, das sowohl in wäbrigem Medium mit Quecksilber(I)-nitrat, als auch in Methanol mit dem Chlorat (VII) unter Disproportionierung reagiert:



6. Darstellung von Quecksilber(I)-Komplexen mit Stickstoff-Donorliganden

Einen breiten Raum in der Quecksilber(I)-Chemie nehmen Untersuchungen an Komplexen ein, wobei neben Stabilitätsbetrachtungen insbesondere die Koordinationsverhältnisse im Vordergrund stehen. Durch Variation des Donoratoms und Veränderungen seiner chemischen Umgebung lassen sich so Verbindungen erhalten, in denen das Hg_2^{2+} -Ion Koordinationszahlen von 2 bis 6 besitzt. Als Quecksilber(I)-Salze werden dabei nahezu ausschließlich das Nitrat und das Chlorat (VII) verwendet. Da sich die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Quecksilber(I)-Verbindungen durch eine sehr gute Löslichkeit in Methanol auszeichnen, lag es nahe, sie mit einigen Liganden auf ihr komplexchemisches Verhalten zu überprüfen. Auf Grund der teilweise lediglich in minimalen Mengen zur Verfügung stehenden Addukte konnten diese Untersuchungen allerdings nur mit einer beschränkten Anzahl durchgeführt werden. Bei der Auswahl der Liganden wurde Wert auf relativ einfache Verbindungen gelegt, die ein sehr gutes Donorvermögen gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion aufweisen. Hierzu gehören insbesondere verschiedene Stickstoffheterozyklen, von denen wegen ihrer Verfügbarkeit und problemlosen Handhabung 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin und 1,4-Diazin eingesetzt wurden.

6.1. 1,10-Phenanthrolin

Der klassische Chelatligand 1,10-Phenanthrolin ermöglichte bereits die erstmalige Darstellung eines Quecksilber(I)-Komplexes der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ ⁴⁴⁾, die auch für das Chlorat (VII) gefunden wurde⁴⁵⁾.

Daneben bildet das Nitrat noch zwei 1:1-Addukte, von denen eines nach röntgenographischen Daten als Chelatkomplex vorliegt⁴⁵⁾, während das andere wahrscheinlich eine Kettenstruktur besitzt⁴⁸⁾.

Die mit den folgenden Cyankohlenstoff-Anionen dargestellten löslichen Quecksilber(I)-Verbindungen wurden eingesetzt: 1,1,2,3,3-Pentacyanpropenid, 2-Trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid, Tetracyancyclopentadienid, Nitrotetracyancyclopentadienid und Pentacyancyclopentadienid.

In allen Fällen resultieren bei der Umsetzung in Methanol sehr stabile Produkte mit der Stöchiometrie $\text{Hg}_2(\text{phen})_2\text{A}_2$. Es werden also wie im Chlorat (VII) und dem entsprechenden Nitrat Komplexe mit zwei chelatisierenden Ligandmolekülen gebildet, so daß eine Gruppenstruktur anzunehmen ist.

6.2. 2,2'-Bipyridin

Über Quecksilber(I)-Komplexe mit dem Chelatliganden 2,2'-Bipyridin existiert nur eine kurze Anmerkung, daß mit Nitrat und Chlorat (VII) als Anionen 1:2-Addukte gebildet werden⁴⁵⁾.

Die Umsetzungen mit den Quecksilber(I)-Verbindungen derselben Cyankohlenstoff-Anionen außer dem Pentacyancyclopentadienid liefern ein analoges Ergebnis wie im Fall des 1,10-Phenanthrolins: Es resultieren stets Komplexe der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{bipy})_2\text{A}_2$, die einen ähnlichen Aufbau mit Gruppenstruktur besitzen dürften.

6.3. 1,4-Diazin

Die Röntgenstrukturanalyse weist für den bei der Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit 1,4-Diazin erhaltenen 1:1-Komplex einen Aufbau aus gewinkelten Ketten nach, zwischen denen die Nitrationen liegen⁵⁰⁾, während ein 1:2-

Addukt offenbar nicht gebildet wird.

Neben den vier stets eingesetzten Cyankohlenstoff-Anionen wurde hier auch noch das 1,1,2,4,5,5-Hexacyanpentadienid verwendet. Die isolierten Komplexe besitzen jedoch sämtlich die Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{diaz})_2\text{A}_2$, unabhängig von den Mengenverhältnissen der Komponenten in den Reaktionslösungen. So führt selbst ein starker Ligandunterschub zu keinem 1:1-Addukt, während andererseits auch bei großen Pyrazinkonzentrationen keine Erhöhung der Koordinationszahl erreicht wird. Im Gegensatz zum Komplex mit Nitrat als Anion liegt hier wahrscheinlich wiederum eine Gruppenstruktur vor.

Die Stickstoffatome in diesem Heterozyklus stellen offenbar ideale Elektrophilendonatoren gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion dar, da alle Komplexe in Form von stabilen, teilweise sehr gut ausgebildeten Kristallen anfallen.

6.4. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Aus der Stöchiometrie der erhaltenen Verbindungen lassen sich durch Vergleich mit entsprechenden Komplexen, die Nitrat oder Chlorat (VII) als Anion besitzen, Schlüsse über das Koordinationsvermögen der Cyankohlenstoff-Anionen ziehen. So weisen die gebildeten Addukte stets die höchste Koordinationszahl auf, die mit den betreffenden Liganden bislang realisiert wurde. Während das Nitration selber merklich gebunden wird und dadurch Liganden vom Hg_2^{2+} -Ion verdrängt, zeigen diese Carbanionen ähnlich wie das Chlorat (VII)-Ion nur eine geringe Koordinationstendenz, was sich in den gleichen Zusammensetzungen analoger Komplexe ausdrückt.

In Übereinstimmung hiermit ergaben Untersuchungen des Anioneneinflusses auf die Stöchiometrie der Quecksilber(I)-Addukte, daß sowohl bei der Verwendung von Chlorat (VII) als auch dem eng verwandten Tetrafluoroborat mit 1,4-Diazin ausschließlich ein 1:2-Komplex resultiert¹³⁴⁾.

Die Cyankohlenstoff-Anionen, die gut lösliche Quecksilber(I)-Verbindungen bilden, stellen hinsichtlich ihres Koordinationsvermögens also nur recht "schwache" Liganden dar und lassen sich darin am besten mit dem ClO_4^- -Ion vergleichen.

C. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

1. Charakteristische Gruppenfrequenzen

Die Bindung des Hg_2^{2+} -Ions an die anionischen Liganden sollte in deren Schwingungsspektren Veränderungen bewirken, aus denen Aufschlüsse über die Koordinationsverhältnisse erhalten werden können.

Wegen der häufigen Vielzahl von Banden beschränkt sich die Diskussion jedoch hauptsächlich auf den Wellenzahlbereich zwischen 3500 und 1000 cm^{-1} , in dem die Valenzschwingungen der funktionellen Gruppen mit ihren Donoratomen auftreten. Von den verschiedenen Deformationsschwingungen im niederfrequenten Bereich wird nur dann Gebrauch gemacht, wenn eine eindeutige Zuordnung möglich ist. Dagegen bleiben Banden von Gruppen, auf die sich die Koordination kaum auswirkt, wie Methyl- oder Phenylreste, unberücksichtigt.

Im Folgenden wird kurz auf einige wichtige Gruppenfrequenzen eingegangen, an denen die Koordination des Metallions abgelesen werden kann. Die angegebenen Erwartungsbereiche sind dem Buch von COLTHUP, DALY und WIERLEY¹³⁵⁾ entnommen und gelten für Festkörperspektren.

a) $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung $\nu(\text{CN})$

$2300 - 2100\text{ cm}^{-1}$

Durch Konjugation sowie beim Vorhandensein einer negativen Ladung wird die $\nu(\text{CN})$ unter Intensitätszunahme langwellig verschoben.

Bei einer koordinativen Beanspruchung von Nitrilgruppen beobachtet man dagegen häufig eine Verschiebung der CN -Valenzschwingungsbanden nach höheren Wellenzahlen.

b) $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$

in Carbonsäureestern $1750 - 1700\text{ cm}^{-1}$

Während der Übergang in die anionische Form bereits eine starke bathochrome Verschiebung bewirkt, sind bei Komplexbildung die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei noch kleineren Wellenzahlen zu erwarten.

c) $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{C})$

in gesättigten Olefinen $1670 - 1620\text{ cm}^{-1}$

Die mesomeriestabilisierten Anionen weisen infolge des stark verringerten Doppelbindungscharakters sehr niedrige Werte für die $C\equiv C$ -Frequenzen auf, die meistens intensiv auftreten.

d) SO_2 -Valenzschwingungen

$$\nu_{as}(SO_2) \quad 1380 - 1300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_s(SO_2) \quad 1180 - 1100 \text{ cm}^{-1}$$

Obwohl die SO_2 -Valenzschwingungen gegenüber mesomeren Effekten weniger empfindlich sind, sollten sie in den Anionen ebenfalls nach kleineren Wellenzahlen verschoben werden. Die SO_2 -Scherschwingung $\delta(SO_2)$ und die Pendelschwingung $\rho(SO_2)$ liefern zwei stets etwa gleich intensive Banden im Bereich zwischen 600 und 480 cm^{-1} , von denen die kürzerwellige der $\delta(SO_2)$ und die längerwellige der $\rho(SO_2)$ zukommt.

2. Diskussion der Schwingungsspektren

Die folgenden Tabellen enthalten charakteristische Banden der Schwingungsspektren vom Liganden in Form seines Alkalimetallsalzes und wenn diese stabil ist, auch von der freien Säure sowie der gebildeten Quecksilber(I)-Verbindung. Bei den löslichen Addukten werden außerdem die mit Stickstoff-Donorliganden erhaltenen Komplexe in die vergleichende Betrachtung einbezogen.

Die aussagekräftigen Bereiche der CN - und $C=O$ -Valenzschwingungen wurden mit Hilfe von hochaufgelösten IR-Spektren der Nujolsuspensionen untersucht. In vielen Fällen, insbesondere bei den hochkonjugierten Cyankohlenstoff-Anionen, macht eine sehr starke Fluoreszenz die Aufnahme von Raman-Spektren unmöglich oder erschwert zumindest ihre Interpretation.

Schon aus diesem Grund ist eine Zuordnung der $Hg-Hg$ -Valenzschwingung mit Fehlern behaftet. Beim Vergleich der Raman-Spektren vom Alkalimetallsalz und Quecksilber(I)-Addukt zeigt sich jedoch außerdem, daß häufig die Banden im Bereich, der für die $\nu(Hg-Hg)$ in Frage kommt, bereits im Ligandspektrum mit nahezu identischer Lage und Intensität auftreten. Da ferner eine einzelne, scharf lokalisierte $Hg-Hg$ -Valenzschwingung infolge von Schwingungskopplung

nur wenig wahrscheinlich ist, können die in den Spektren der Quecksilber(I)-Verbindungen zusätzlich gefundenen Banden lediglich als Zuordnungsvorschläge aufgefaßt werden.

Für die relativen Intensitäten der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, b = breit, sb = sehr breit.

Die Bandenlagen werden in cm^{-1} angegeben.

Tab. 3: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-tricyanmethanid und Diquecksilber(I)-bis(tricyanmethanid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$	R	$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_3]_2$	R
	IR		IR	
$\nu(\text{CN})$	2217 ss	2223 sst	2251 s	2240 st
	2195 Sch, m		2206 Sch, m	
	2182 sst	2172 sst, b	2179 sst	2176 sst
$\nu(\text{C-C})$	1252 m		1261 ss	1264 s
	1240 m		1242 ss	1244 s
		657 m		661 ss
$\delta(\text{C-CN})$	610 ss		603 ss	605 s
$\gamma(\text{C-CN})$	569 sst		562 sst	563 m
		488 ss		474 st
$\delta(\text{C-C-C})$	185 st, b	186 sst, b	172 st	171 st
$\gamma(\text{C-C-C})$	150 m, b		143 st	145 m
$\nu(\text{Hg-Hg}) ?$				212 st
				190 st

Von den verschiedenen Schwingungsanalysen des Tricyanmethanidions scheint, abgesehen vom FIR-Bereich, diejenige von MAYER, GARDINER und HESTER¹³⁶⁾ am

zuverlässigsten zu sein. Allerdings muß die Zuordnung der beiden Gerüstdeformationsschwingungen nach eigenen Untersuchungen vertauscht werden. Da die ebene C-C-C-Schwingung mit der Symmetrie E' sowohl IR- als auch Raman-aktiv ist, werden ihr die in den Festkörperspektren bei 185 cm^{-1} bzw. 186 cm^{-1} auftretenden Banden zugeschrieben. Für die im FIR-Spektrum bei 150 cm^{-1} gefundene Absorption existiert hingegen im Raman-Spektrum kein Analogon, was mit einer Raman-inaktiven Schwingung der Rasse A_2'' übereinstimmt, der die $\gamma(\text{C-C-C})$ angehört. In einer neueren Normalkoordinatenanalyse des Tricyanmethanidions wurde diese Reihenfolge ebenfalls für die berechneten Wellenzahlen gefunden, die jedoch infolge einer falschen Zuordnung nicht mit den gemessenen Werten korrelieren¹³⁷⁾.

Der Vergleich von Lage und Intensität der CN-Valenzschwingungen beweist die Bindung des Hg_2^{2+} -Ions an die Stickstoffatome. So wird die symmetrische frequenzhöhere $\nu_1(A_1')$, die im freien planaren $\text{C}(\text{CN})_3^-$ -Ion IR-verboden ist und nur im Festkörperspektrum als sehr schwache Bande auftritt, IR-aktiv und stark hypsochrom verschoben. Außerdem erfolgt eine deutliche Aufspaltung der intensiven entarteten $\nu_6(E')$.

Die C-C-Valenzschwingungen sowie insbesondere die C-CN-Deformationsschwingungen unterscheiden sich in ihrer Lage jedoch nur geringfügig von den entsprechenden Absorptionen des Kaliumsalzes. Dies läßt darauf schließen, daß wie bei den Tricyanmethaniden der zweiwertigen 3d-Metalle⁹¹⁾ die D_{3h} -Symmetrie des Anions durch die Koordination der Hg_2^{2+} -Ionen in der gebildeten polymeren Struktur nicht wesentlich verändert wird.

Von KOLBE und KÖHLER¹³⁸⁾ wurden Banden in den IR-Spektren der Übergangsmetall-tricyanmethanide im Bereich von $300 - 200\text{ cm}^{-1}$ den M-N-Valenzschwingungen zugeordnet. Auch die Quecksilber(I)-Verbindung weist bei 235 cm^{-1} eine mittelstarke, breite Absorption auf. Ein Vergleich mit dem FIR-Spektrum des Kaliumsalzes legt dagegen nahe, daß es sich hierbei lediglich um eine kurzweilige Verschiebung der im freien Anion bei 210 cm^{-1} auftretenden schwachen Bande handelt. Da diese nur im Festkörperspektrum beobachtet wird, im Lösungsspektrum jedoch fehlt, dürfte sie auf einem Kristalleffekt beruhen, der auch beim Silbersalz im festen Zustand eine analoge verstärkte Absorption bewirkt¹³⁶⁾.

Hierfür spricht außerdem die Abwesenheit einer entsprechenden Bande im Raman-Spektrum, wo sie eher zu erwarten wäre.

Tab. 4: Charakteristische Schwingungsbanden von Natrium-methoxycarbonyldicyanmethanid und Diquecksilber(I)-bis(methoxycarbonyldicyanmethanid)

Zuordnung	$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{CO}_2\text{CH}_3]$		$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_2\text{CO}_2\text{CH}_3]_2$	
	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CN})$	2221 st	2213 sst	2233 sst	2234 st
	2190 sst	2193 st	2209 Sch, m	2221 sst
	2171 Sch, m	2181 st	2179 sst	2162 st
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1650 sst, b	1632 m	1629 sst, b	1624 m
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1196 st	1194 s	1180 st	
$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	1142 st	1149 ss	1120 st	

Während die CN-Valenzschwingungen hypsochrom verschoben werden, sinkt die Carbonylfrequenz, die bereits im freien Anion deutlich erniedrigt ist, beim Quecksilber(I)-Addukt noch weiter ab; dies läßt auf eine Metall-Sauerstoff-Bindung schließen. Daraus folgt, daß der ambidente Ligand sowohl über die Stickstoffatome der Nitrilgruppen als auch über den Carbonylsauerstoff koordiniert.

Das Raman-Spektrum der Quecksilber(I)-Verbindung zeigt eine sehr starke Bande bei 196 cm^{-1} , die allerdings im Natriumsalz in gleicher Intensität bei 173 cm^{-1} erscheint und somit nicht von einer Hg-Hg-Valenzschwingung, sondern von einer Gerüstdeformationsschwingung stammen dürfte.

Tab. 5: Charakteristische Schwingungsbanden von Carbamylidicyanmethan, Kalium-carbamylidicyanmethanid und Diquecksilber(I)-bis(carbamylidicyanmethanid)

Zuordnung	$\text{HC}(\text{CN})_2\text{CONH}_2$		$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2\text{CONH}_2]$		$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_2\text{CONH}_2]_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(\text{OH})$	2800 m, sb					
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3320 st		3300 m		3320 m	
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3220 st		3200 m		3180 m	
$\nu(\text{CN})$	2230 sst	2225 sst	2200 sst	2198 sst	2209 st	2203 sst
	2200 sst	2199 sst	2169 sst	2161 sst	2139 sst	2137 m
					2109 sst	2111 m
$\delta(\text{NH}_2)$	1651 st	1643 ss	1640 st	1637 ss	1629 st	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1595 st		1575 st		1562 st	1555 s
$\delta(\text{OH})$	1486 st					
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1335 st		1417 st		1410 st	1408 m
$\rho(\text{NH}_2)$	1160 m		1152 s		1158 s	
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1050 st		1068 st		1087 st	1092 ss

Die OH-Valenzschwingung tritt offenbar infolge einer intramolekularen Chelat-Wasserstoffbrückenbindung sehr niedrig auf. Gleichzeitig wird die ebene OH-Deformationsschwingung bei einer relativ hohen Wellenzahl gefunden. Beides spricht dafür, daß die freie Säure in der tautomeren Enol-Form vorliegt. Die CN-Valenzschwingungen sinken erwartungsgemäß beim Übergang zum mesomerie-stabilisierten Anion ab. In der Quecksilber(I)-Verbindung erfolgt dagegen neben einer geringen kurzwelligen Verschiebung eine starke Aufspaltung, die auf eine Koordination über die CN-Stickstoffatome hinweist.

Aus dem Anstieg der C-O-Frequenz im Addukt kann die naheliegende Bindung des Metallions an die Sauerstofffunktion nicht eindeutig abgelesen werden, weil sich diese Tendenz bereits im Kaliumsalz andeutet und ebenso durch die Mesomerie im Anion erklären läßt.

Da die Lage und Intensität sowohl der beiden NH_2 -Valenzschwingungen als auch der Scherschwingung $\delta(\text{NH}_2)$ und der Pendelschwingung $\rho(\text{NH}_2)$ bei der Komplexbildung kaum verändert werden, kann eine Koordination des Hg_2^{2+} -Ions über die Aminogruppe ausgeschlossen werden.

Tab. 6: Charakteristische Schwingungsbanden von p-Toluolsulfonyldicyanmethan, Natrium-p-toluolsulfonyldicyanmethanid und Diquecksilber(I)-bis(p-toluolsulfonyldicyanmethanid)

Zuordnung	$\text{H} \cdot \text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$		$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7]$		$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7]_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CH})$	2906 st	2902 m				
$\nu(\text{CN})$	2273 ss	2264 st	2224 st	2216 st	2226 st	2220 st
	2265 ss	2256 st	2212 st	2202 st	2200 st	
			2196 sst	2193 st	2180 sst	
			2183 sst	2169 st	2159 st	2159 st
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1358 sst	1356 s	1320 sst		1308 sst	
	1337 m		1303 sst		1281 sst	2189 s
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1168 sst	1169 sst	1139 sst	1158 st	1125 sst	1127 m
	1157 sst	1162 sst	1103 sst	1114 st	1098 st	
$\delta(\text{SO}_2)$	588 sst	591 st	598 sst	604 m	591 sst	599 m
$\rho(\text{SO}_2)$	526 sst	535 m	570 sst	570 s	562 sst	569 s
$\nu(\text{Hg-Hg})?$						142 sst

Aus den Spektren der freien Säure mit der für eine tertiäre CH-Gruppe charakteristischen Valenzschwingung folgt, daß das acide Wasserstoffatom an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die CN-Valenzschwingungen des Anions treten wie üblich gegenüber dem Methan-derivat bei kleineren Wellenzahlen auf, erfahren jedoch in der Quecksilber(I)-Verbindung keine merkliche hypsochrome Verschiebung. Allerdings deutet die starke Aufspaltung der Banden wiederum auf eine Koordination an das Metall-ion hin.

Von den SO_2 -Valenzschwingungen, deren Frequenzen im Anion ebenfalls deutlich erniedrigt werden, zeigen insbesondere die $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ -Banden im Addukt eine weitere bathochrome Verschiebung, so daß möglicherweise auch die Sulfonylgruppen als Donatoren wirken.

Dagegen lassen die Veränderungen im Bereich der Scher- und Pendelschwingungen keine eindeutigen Schlüsse zu.

Tab. 7: Charakteristische Schwingungsbanden von Natrium-p-(tricyanvinyl)-phenyldicyanmethanid und Diquecksilber(I)-bis[p-(tricyanvinyl)-phenyldicyanmethanid]

Zuordnung	$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2(\text{CN})_3]$		$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2(\text{CN})_3]_2$	
	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CN})$	2222 Sch, m	2220 m		2228 st
	2199 sst		2198 sst	
	2183 Sch, st		2122 st	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1600 sst	1603 sst	1595 sst	1603 sst
	1526 m		1518 m	1522 m
	1482 st		1481 st	
	1449 sst		1439 st	
	1362 sst	1355 sst	1332 st	1353 st
$\gamma(\text{CH})$	870 m		828 m	

Die erwartete kurzwellige Verschiebung der CN-Valenzschwingungen zeigt sich geringfügig nur im Raman-Spektrum, während im IR-Spektrum die starke Aufspaltung der entsprechenden Bande auffällt. Als Erklärung hierfür kann die Nichtäquivalenz der verschiedenen Nitrilgruppen dienen, die bei der Adduktbildung noch verstärkt wird. Insbesondere die α -CN-Gruppe des Tricyanvinylrestes koordiniert möglicherweise nicht an das Hg_2^{2+} -Ion und erzeugt dadurch eine relativ langwellige Absorption.

Im Bereich der Gerüstvalenzschwingungen bleibt die Zahl der IR-Banden konstant. Außerdem wird ihre Lage nicht wesentlich verändert.

Dies gilt auch für die nicht-ebene CH-Deformationsschwingung, die bei einer für p-disubstituierte Phenylkörper charakteristischen Frequenz erscheint.

Tab. 8: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-1,1,3,3-tetracyanpropenid und Diquecksilber(I)-bis(1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2\text{CHC}(\text{CN})_2]$		$\text{Hg}_2[\text{C}(\text{CN})_2\text{CHC}(\text{CN})_2]_2$	
	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CN})$	2233 Sch, st	2227 sst	2243 st	2235 st
	2211 sst	2206 st	2208 sst	2201 Sch, st
	2197 sst	2193 st		2197 sst
	2150 Sch, st		2153 Sch, st	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1540 sst, b		1530 sst	1537 st
$\delta(\text{CH})$	1332 sst	1342 sst	1320 sst	1346 sst
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1242 m	1244 s	1238 s	1241 s
	1179 ss		1173 ss	
	1149 m	1152 m	1148 m	1151 m
	930 st		923 m	
$\gamma(\text{CH})$	810 m		808 m	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	603 sst		601 sst	

Fortsetzung Tab. 8:

Zuordnung	$K[C(CN)_2CHC(CN)_2]$		$Hg_2[C(CN)_2CHC(CN)_2]_2$	
	IR	R	IR	R
$\delta(C-CN)$	576 ss	579 m	574 s	575 s
	499 ss	501 st	498 ss	504 st
	490 m		483 ss	
	482 m		472 m	472 m
$\gamma(C-CN)$	351 m		344 m	345 ss
$\rho(C(CN)_2)$	228 m	234 m	260 m, b	233 st
$\gamma(C-C-C)$	206 s	202 s		212 m
$\gamma(C-CN)$	184 m	187 st	182 m	186 m
$\delta(C(CN)_2)$	162 ss	170 st	150 st	166 st
	130 m	148 m	130 m	120 s
$\rho(C(CN)_2)$	118 s	107 m	108 m	100 m

Vom Kaliumsalz liegt eine Labellierung und Zuordnung der IR-Banden vor^{139, 140}. Diese wird durch das Raman-Spektrum insbesondere im FIR-Bereich gestützt. Mit der Möglichkeit, eine große Anzahl von zugeordneten Schwingungen miteinander vergleichen zu können, läßt sich ein prinzipieller Aspekt der mit Cyankohlenstoff-Anionen gebildeten Koordinationspolymeren verdeutlichen, auf den bereits beim Tricyanmethanid-Addukt kurz eingegangen wurde. Die Gegenüberstellung zeigt klar, daß die Zahl der Banden beim Übergang vom Alkalimetallsalz zur Quecksilber(I)-Verbindung praktisch erhalten bleibt. Aus dieser Konstanz darf man jedoch nicht auf eine ionische Struktur auch des Quecksilber(I)-Addukts schließen. Vielmehr können häufig aus charakteristischen Verschiebungen in der Lage, etwa der CN-Valenzbanden, Hinweise auf die Ausbildung koordinativer Bindungen erhalten werden. Dies bedeutet, daß sich

die Symmetrie des Anions, im vorliegenden Fall C_{2v} , im allgemeinen durch die Komplexbildung nicht wesentlich ändert.

Erwartungsgemäß treten die CN-Frequenzen im Addukt bei höheren Wellenzahlen auf, während die Gerüstschwingungen keine merklichen Veränderungen erfahren. Lediglich im FIR-Bereich erscheint eine neue Bande bei 260 cm^{-1} , die weder im Raman-Spektrum noch in den Spektren des Kaliumsalzes ein Analogon besitzt. Sie wird in der Tabelle versuchsweise bei den $C(CN)_2$ -Pendelschwingungen aufgeführt, ist jedoch möglicherweise durch einen Festkörpereffekt bedingt.

Tab. 9: Charakteristische Schwingungsbanden von Natrium-2-methyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid, Diquecksilber(I)-bis(2-methyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid), Natrium-2-phenyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid und Diquecksilber(I)-bis(2-phenyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Zuordnung	$\text{Na}[\text{C}_3(\text{CN})_4\text{CH}_3]_2$ IR	R	$\text{Hg}_2[\text{C}_3(\text{CN})_4\text{CH}_3]_2$ IR	$\text{Na}[\text{C}_3(\text{CN})_4(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ IR	R	$\text{Hg}_2[\text{C}_3(\text{CN})_4(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ IR	R
$\nu(\text{CN})$	2230 Sch, st 2194 sst 2183 sst	2226 sst 2194 st 2180 st	2246 Sch, st 2225 sst 2211 sst	2238 st 2212 sst 2194 sst	2233 sst 2211 st 2195 st	2227 st 2211 st 2183 sst	2224 sst 2178 st
			2190 st 2166 st	2194 m 2161 Sch, m		2163 st	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1498 sst, b		1503 sst, b	1465 sst, b	1463 s	1467 sst, b	1472 m
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1241 m 1218 s 1202 m	1237 m 1221 s 1207 m	1245 s 1210 m 1200 m	1250 s 1240 m 1204 s	1248 m 1199 m 1205 m	1250 m 1187 m	1253 s 1192 s

Während im 2-Methylderivat die CN-Valenzschwingungen bei der Adduktbildung eine deutliche hypsochrome Verschiebung erfahren, treten überraschend in der 2-phenylsubstituierten Quecksilber(I)-Verbindung die $\nu(\text{CN})$ -Banden gegenüber dem Natriumsalz bei kleineren Wellenzahlen auf. Für diese Diskrepanz, die außerhalb der Fehlerbreite bei der Ablesung liegt, kann keine exakte Erklärung gegeben werden. Wahrscheinlich ist jedoch die Phenylgruppe dafür verantwortlich, indem sie möglicherweise die durch die Koordination erzeugte geringe kurzweilige Verschiebung auf Grund ihres entgegengesetzt wirkenden +M-Effekts überkompensiert. Ohne Zweifel kann allerdings in Analogie zu den anderen Cyankohlenstoff-Anionen, die außer Nitrilgruppen über keine weiteren Donatoren verfügen, eine Bindung des Hg_2^{2+} -Ions an die Stickstoffatome angenommen werden.

Tab. 10: Charakteristische Schwingungsbanden von Natrium-1,1,2,3-tetracyan-3-p-toluolsulfonylpropenid, Diquecksilber(1)-bis(1,1,2,3-tetracyan-3-p-toluolsulfonylpropenid), Natrium-1,2,3-tricyan-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)propenid und Diquecksilber(1)-bis[1,2,3-tricyan-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)propenid]

Zuordnung	$\text{Na}[\text{C}_3(\text{CN})_4\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7]_{\text{R}}$ IR	$\text{Hg}_2[\text{C}_3(\text{CN})_4\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7]_2$ IR	$\text{Na}[\text{C}_3(\text{CN})_3(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2]_{\text{R}}$ IR	$\text{Hg}_2[\text{C}_3(\text{CN})_3(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2]_{\text{R}}$ IR
$\nu(\text{CN})$	2259 s	2253 m	2258 s	2253 s
	2235 Sch, st	2231 st	2234 st	2231 st
	2215 sst	2211 m	2207 st	2200 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1488 sst	1488 st	1479 sst	1490 st
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1323 st		1325 m	
			1310 st	1317 st
			1300 st	1302 st
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1152 sst	1155 m	1147 st	1151 m
$\delta(\text{SO}_2)$	594 st	592 m	590 st	
$\rho(\text{SO}_2)$	541 st	549 st	540 st	
			573 st	580 st
			548 st	548 st
			1140 sst	1146 s
			1148 sst	1151 st

Bei der Tetracyan-Verbindung fällt im $\nu(\text{CN})$ -Bereich das Verschwinden der frequenzhöchsten Bande im Addukt auf, was im genauen Gegensatz zu dem sonst häufig beobachteten Verhalten der CN-Valenzschwingungen bei der Komplexbildung steht. Eine kurzweilige Verschiebung tritt nicht auf. Allerdings erfolgt in der Quecksilber(I)-Verbindung eine deutliche Aufspaltung der beiden Banden.

Sowohl die SO_2 -Valenzschwingungen als auch die dazugehörigen ebenen Deformationsschwingungen erfahren nur geringfügige Veränderungen in ihrer Lage, so daß über eine Beteiligung der Sulfonylgruppe an der Koordination nicht entschieden werden kann.

Obwohl die CN-Valenzschwingungen des Tricyanpropenid-Derivats kein einheitliches Bild zeigen, bewirkt offenbar die Adduktbildung eine bathochrome Verschiebung.

Dagegen läßt sich aus den verschiedenen SO_2 -Banden wiederum keine eindeutige Tendenz erkennen.

Tab. 11: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-2-dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid und Diquecksilber(I)-2-dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid

Zuordnung	$\text{K}_2\{\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3\}$		$\text{Hg}_2\{\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3\}$	
	IR	R	IR	R
$\nu(\text{CN})$	2219 Sch, m	2214 sst	2220 sst	2242 m
	2194 sst	2193 m	2207 sst	2222 m
	2169 sst	2173 sst	2184 sst	2183 st
	2123 m		2160 Sch, sst	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1425 sst, b	1425 m	1419 sst, b	1412 st
$\nu(\text{C}-\text{CN})$		1250 m		1246 s
	1204 s		1207 ss	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	878 m		880 m, b	
	681 m		678 m	
		577 m		574 s

Die Zuordnung der verschiedenen Bandenlagen erfolgt nach publizierten Vorschlägen ¹⁴¹⁾.

Bereits der Vergleich der IR-Spektren ergibt, abgesehen von der frequenzhöchsten Bande, für das Addukt eine deutliche hypsochrome Verschiebung der CN-Valenzschwingungen, die noch klarer und ausgeprägter aus den Raman-Spektren abzulesen ist. Die in ihrer Lage kaum veränderten, zahlenmäßig konstanten Frequenzen der verschiedenen Gerüstschwingungen zeigen, daß die hohe Symmetrie des Anions durch die Bindung an das Hg_2^{2+} -Ion praktisch nicht erniedrigt wird.

Tab. 12: Charakteristische Schwingungsbanden von Bis(tetrabutylammonium)-3-dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diylbis(dicyanmethanid) und Diquecksilber(I)-3-dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diylbis(dicyanmethanid)

Zuordnung	$\left[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \right]_2 \left\{ \text{C}_3 \left[\text{C}(\text{CN})_2 \right]_3 \right\}$ IR	$\text{Hg}_2 \left\{ \text{C}_3 \left[\text{C}(\text{CN})_2 \right]_3 \right\}$ IR	R
$\nu(\text{CN})$	2187 sst	2200 st	2233 sst
	2167 sst	2164 sst	2221 m
	2126 m		2195 sst
			2154 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1415 sst, b	1420 st	1435 sst, b

Aus der Koordination des Metallions an den anionischen Liganden über die Cyanstickstoffatome resultiert insbesondere im IR-Spektrum eine starke kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Banden.

Daneben fällt vor allem die intensive Absorption der Ringvalenzschwingung auf, deren Lage sich bei der Adduktbildung erwartungsgemäß wieder nur geringfügig ändert.

Tab. 13: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-1,2,4-tricyan-cyclopentadienid und Diquecksilber(I)-bis(1,2,4-tricyanycyclopentadienid)

Zuordnung	$K[C_5H_2(CN)_3]$	R	$Hg_2[C_5H_2(CN)_3]_2$	R
	IR		IR	
$\nu(CN)$	2242 Sch, m	2216 st	2234 sst	2219 m
	2204 sst	2208 Sch, st		
	2195 Sch, sst	2200 sst	2200 sst	2200 sst
	2150 m			
$\nu(C=C)$	1610 m			
	1495 sst	1498 m	1498 sst	
	1445 sst	1447 st	1440 sst	1442 m
	1339 st	1342 st	1335 st	1340 m
$\gamma(CH)$	822 st		811 sst	
	806 sst			
$\nu(Hg-Hg) ?$				184 m

Der Vergleich der Spektren von Kaliumsalz und Quecksilber(I)-Verbindung bestätigt, daß die Koordination des Hg_2^{2+} -Ions an den Liganden über die Stickstoffatome der Nitrilgruppen erfolgt und keine Pentahapto-Struktur ausgebildet wird. So verschieben sich die intensiven Banden der nichtebenen CH-Deformationsschwingungen nicht nach höheren Wellenzahlen, wie es für π -Komplexe charakteristisch ist. Das Gleiche trifft auch für die Ringvalenzschwingungen zu, die praktisch ohne Veränderungen ihrer Bandenlagen auftreten. Während aus den Raman-Spektren keine hypsochrome Verschiebung der CN-Frequenzen abzulesen ist, weist das Addukt in diesem Bereich zwei sehr intensive IR-Banden auf. Dabei ist die kürzerwellige Absorption auf koordinierte Nitrilgruppen zurückzuführen. Das Auftreten der zweiten Bande bei einer ge-

genüber dem freien Anion unveränderten Wellenzahl deutet darauf hin, daß auch noch nichtgebundene CN-Gruppen vorliegen.

Es werden also bei der Bildung des Koordinationspolymeren offenbar nicht wie etwa im Falle des Tricyanmethanidions alle drei Nitrilgruppen beansprucht, so daß der anionische Ligand in dieser Verbindung möglicherweise nur zweizählig wirkt.

Tab. 14: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-aminotetracyan-cyclopentadienid und Diquecksilber(I)-bis(aminotetracyanocyclopentadienid)

Zuordnung	$K[C_5(CN)_4NH_2]$		$Hg_2[C_5(CN)_4NH_2]_2$	
	IR	R	IR	R
$\nu_{as}(NH_2)$	3470 m			
$\nu_s(NH_2)$	3390 sst		3390 s	
$2 \cdot \delta(NH_2)$	3245 m		3240 s	
$\nu(CN)$	2221 st	2215 sst	2222 st	2232 st
	2000 sst	2203 sst	2000 sst	2218 st
$\delta(NH_2)$	1633 st	1633 s	1629 m	
$\nu(C=C)$	1522 st	1522 m	1520 st	1512 m
	1490 st	1490 st	1488 st	1490 st
	1471 st	1473 st	1472 st	1462 sst
	1402 m	1402 s	1400 m	
$\nu(C-N)$	1353 m	1358 sst.	1352 m	1375 m
				1335 m
$\nu(Hq-Hq) ?$				177 st

Die Bindung des Metallions an die Aminogruppe erkennt man an der starken Intensitätsabnahme der NH_2 -Valenzbanden. Allerdings erfolgt keine bathochrome Verschiebung.

Während sich in den IR-Spektren die Lage der CN-Valenzschwingungen bei der Adduktbildung nicht ändert, zeigen die Raman-Spektren eine deutliche kurzwellige Verschiebung an, die auf eine zusätzliche Koordination über die Stickstoffatome der Nitrilgruppen schließen läßt.

Im Bereich der Ringvalenzschwingungen sind dagegen erwartungsgemäß wieder keine Veränderungen festzustellen.

Für beide Quecksilber(I)-Verbindungen weist die hypsochrome Verschiebung der CN-Valenzschwingungen die Koordination des Hg_2^{2+} -Ions an die Cyanstickstoffatome nach. Besonders deutlich erkennt man diesen Effekt im zweiten Fall, wo das Absinken der CN-Frequenz beim Übergang von der freien Säure zum mesomeriestabilisierten Anion durch die Adduktbildung wieder kompensiert wird.

Von den C=O-Valenzschwingungen sind die kürzerwelligen, intensiven Banden für Carbonylfunktionen in viergliedrigen Ringsystemen charakteristisch. Sie erfahren im Komplex nur geringfügige bathochrome Verschiebungen.

Die niederfrequenten $\nu(\text{C=O})$ -Banden stellen dagegen lediglich einen Zuordnungsvorschlag dar. Daher kann für die kurzwellige Verschiebung bei der ersten Verbindung keine Erklärung gegeben werden.

Obwohl aus den Spektren keine sicheren Beweise dafür abzulesen sind, erfolgt aber wahrscheinlich trotzdem eine Bindung des Hg_2^{2+} -Ions auch an die Sauerstoffatome.

Tab. 16: Charakteristische Schwingungsbanden von 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion, Kalium-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3,4-diolat und Diquecksilber(I)-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3,4-diolat

Zuordnung	$\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2$	R	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2$	R	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2$	R
	IR		IR		IR	
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1820 m, b 1645 m, b	1826 s 1635 m		1794 s 1594 m		1775 s 1549 ss
			1520 sst, sb		1470 sst, sb	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1510 m, b	1522 m				
$\delta(\text{OH})$	1370 st, b	1380 m				
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1310 st, b	1305 m				
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1168 s 1055 s	1172 sst 1059 m	1085 st	1114 st	1063 st	1150 s
$\gamma(\text{OH})$	920 m, b					
ω				720 st		740 s
$\gamma(\text{CO})$				663 s		
Δ	633 m	636 st		645 st		649 s
$\nu_{\text{as}}(\text{Hq}-\text{O})$					443 st	
$\nu_{\text{s}}(\text{Hq}-\text{O})$						368 m
$\delta(\text{CO})$			332 m		350 m	
				290 s		
$\gamma(\text{CO})$			255 st		270 m	
$\nu(\text{Hq}-\text{Hq})$						146 sst

Die Zuordnungen stützen sich auf Arbeiten über die freie Säure¹⁴²⁾ und das Kaliumsalz.

Aus der Bindung des Hg_2^{2+} -Ions an den anionischen Liganden resultiert ein starkes Absinken der C=O-Frequenzen, wobei die sehr intensive und äußerst breite IR-Bande auf eine Mischung aus C=O- und C=C-Valenzschwingungen zurückzuführen ist.

Allerdings wird durch die Koordination die Zentrosymmetrie des Anions nicht aufgehoben, was sich im Fehlen einander entsprechender Banden in den IR- und Raman-Spektren des Addukts ausdrückt. Auf dieser Tatsache beruht der Zuordnungsvorschlag für die beiden im niederfrequenten Bereich zusätzlich beobachteten Frequenzen: Die kürzerwellige IR-Bande wird der asymmetrischen Hg-O-Valenzschwingung zugeschrieben und die Raman-Bande der zugehörigen symmetrischen Schwingung.

Im Gegensatz zum Quecksilber(I)-acetat ¹⁴³⁾ tritt also hier die asymmetrische Metall-Ligand-Valenzschwingung bei der höheren Wellenzahl auf. Ihre Lage stimmt auch mit der für den Eisen(II)-Komplex bei 425 cm^{-1} gefundenen $\nu(\text{Fe-O})$ ¹⁴⁴⁾ gut überein.

Aus den merklichen Intensitäten der beiden Banden läßt sich wie beim Acetat auf eine im wesentlichen kovalente Hg-O-Bindung schließen.

Die mit sehr hoher Intensität bei 146 cm^{-1} auftretende Raman-Linie kann, verglichen mit dem Wert von 166 cm^{-1} für das Acetat ¹⁴³⁾, mit großer Wahrscheinlichkeit der Hg-Hg-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Tab. 17: Charakteristische Schwingungsbanden von Kaliumkrokonat und Diquecksilber(I)-krokonat

Zuordnung	$K_2(C_5O_5)$	R	$Hg_2(C_5O_5)$	R
	IR		IR	
$\nu(C=O)$		1723 m		1719 s
		1607 st		1585 m
	1580 sst, sb		1570 sst, sb	
$\nu(C-C)$		1234 m		1222 m
	1100 ss		1103 ss	
ω		635 st		644 m
$\delta(CO)$	370 m		426 m	
$\gamma(CO)$	240 st		250 m	
$\nu(Hg-Hg) ?$				201 st

Für das Kaliumsalz wurde von ITO und WEST eine Schwingungsanalyse durchgeführt¹¹¹⁾.

Der Vergleich der Spektren zeigt überraschenderweise, daß die Koordination des Hg_2^{2+} -Ions kaum Veränderungen in den Bandenlagen des Dianions bewirkt. Selbst die $C=O$ -Frequenzen erfahren nur geringfügige kurzwellige Verschiebungen. Außerdem fällt die Abwesenheit einer IR-Bande oberhalb von 1600 cm^{-1} auf, wie sie in den Krokonaten der 3d-Metalle beobachtet wird und für nicht-koordinierte Carbonylgruppen typisch ist¹⁴⁵⁾.

Da auch keine zusätzlichen Absorptionen im niederfrequenten Bereich auftreten, die $Hg-O$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden könnten, besitzen die Metall-Sauerstoff-Bindungen offenbar im Gegensatz zum Squarat-Addukt überwiegend ionischen Charakter. Dadurch werden die D_{5h} -Symmetrie des freien Dianions und seine π -Elektronendelokalisierung kaum gestört, so daß die CO -Funktionen äquivalent bleiben und nicht teilweise einen merklichen Doppelbindungscharakter annehmen.

Möglicherweise ist die im Raman-Spektrum des Addukts zusätzlich erscheinende Bande bei 201 cm^{-1} auf die Hg-Hg-Valenzschwingung zurückzuführen.

Tab. 18: Charakteristische Schwingungsbanden von 3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion, Kalium-4-phenyl-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3-olat und Diquecksilber(I)-bis(4-phenyl-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3-olat)

Zuordnung	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{O}_3\text{H}$		$\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{O}_3]$		$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_4\text{O}_3]_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(\text{OH})$	2800 m, sb					
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1792 sst	1789 ss	1794 sst	1789 ss	1789 m	
			1773 sst		1759 sst	1757 m
	1732 sst	1721 m	1710 sst	1706 m	1691 st	1685 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1590 sst	1588 m	1582 sst		1541 sst	1537 st
$\delta(\text{OH})$	1402 sst	1402 st				
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1296 st	1289 s				
$\nu_s(\text{Hg}-\text{O})$						457 st
$\nu_{as}(\text{Hg}-\text{O})$					330 m	
$\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$						163 st

Die Bindung des Hg_2^{2+} -Ions an die Sauerstoffatome führt erwartungsgemäß zu einer bathochromen Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzbanden.

Darüber hinaus zeigt sich deutlich die Verwandtschaft zum Squaratdianion durch das Auftreten zweier zusätzlicher Banden, die den beiden $\text{Hg}-\text{O}$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden können, wobei diesmal allerdings die symmetrische Schwingung bei der höheren Wellenzahl erscheint.

Auch die starke Raman-Linie bei 163 cm^{-1} wird in einem für derartige Hg-Hg-Valenzschwingungen typischen Bereich gefunden.

Tab. 19: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-1,1,2,3,3-pentacyanpropenid, Diquecksilber(1)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid), Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(1)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid), Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(1)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(1)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}_3(\text{CN})_5]_2$ IR	R	$\text{Hg}_2[\text{C}_3(\text{CN})_5]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{phen})_2[\text{C}_3(\text{CN})_5]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{bipy})_2[\text{C}_3(\text{CN})_5]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{diaz})_2[\text{C}_3(\text{CN})_5]_2$ IR	R
$\nu(\text{CN})$	2232 m	2227 st	2229 m	2226 st	2217 st	2215 st	2220 st
	2212 sst	2206 s	2207 sst	2205 s		2200 st	2199 s
	2196 st	2193 s	2194 st		2193 sst	2192 sst	2190 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1498 sst		1500 sst	1503 m	1500 sst	1500 sst	1502 sst
	1382 st		1381 st	1390 sst	1382 m	1383 s	1380 m
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1248 m		1251 s	1256 s		1391 sst	1389 sst
	1214 m						
	1201 m		1200 s				
Γ				420 m	413 m	440 st	

Anhand der CN Valenzschwingungen lassen sich aus dem Übergang vom Kaliumsalz über das lösliche Addukt zu den Komplexen deutliche Aufschlüsse über das Koordinationsvermögen des Cyankohlenstoff-Anions erhalten.

Einmal treten die $\nu(\text{CN})$ -Banden nach dem Ersatz des Alkalimetallions völlig lagekonstant auf. Wird das Hg_2^{2+} -Ion außerdem noch durch die Stickstoff-Donorliganden komplexiert, so sinken die CN-Frequenzen auf für alle drei Komplexe weitgehend gleiche Werte ab. Dies bedeutet, daß der anionische Ligand nur eine sehr geringe Koordinationsfähigkeit besitzt, die für die beiden Metallionen praktisch identisch ist. In den Komplexen liegt dann das Cyankohlenstoff-Anion offenbar völlig frei vor.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse liefern die raman-spektrometrisch ermittelten $\nu(\text{CN})$ -Werte von 2219 und 2194 cm^{-1} für das Tetramethylammoniumsalz, in dem wegen des voluminösen Kations ebenfalls keine Koordination erfolgt. Die Bindung der Stickstoff-Donorliganden an das Hg_2^{2+} -Ion soll jeweils nur durch eine typische Ligandbande aufgezeigt werden. Dazu sind insbesondere die nicht-ebenen Ringdeformationsschwingungen geeignet, die durch die Komplexbildung merkliche kurzweilige Verschiebungen erfahren. Für die freien Liganden werden zum Vergleich die entsprechenden Banden bei folgenden Wellenzahlen gefunden: 1,10-Phenanthrolin: 409 cm^{-1} , 2,2'-Bipyridin: 403 cm^{-1} , 1,4-Diazin: 410 cm^{-1} . Aus diesen Zuordnungen geht deutlich hervor, daß die den Hg-N-Valenzschwingungen zugeschriebenen Absorptionen ⁴⁸⁾, etwa für das Addukt $\text{Hg}_2(\text{diaz})(\text{NO}_3)_2$ bei 459 cm^{-1} , auf der gleichen Ursache beruhen. Hierfür existieren auch in der Literatur genügend Beweise, z.B. für Komplexe von Zn(II) und Hg(II) mit 1,10-Phenanthrolin ¹⁴⁶⁾, Cr(III) mit 2,2'-Bipyridin ¹⁴⁷⁾ und Ir(III) mit Pyrazin ¹⁴⁸⁾.

Darüber hinaus sind die Metall-Stickstoff-Schwingungen bei wesentlich tieferen Frequenzen zu erwarten. Im vorliegenden Fall konnten derartige Banden nicht gefunden werden.

Auch im Erwartungsbereich für die Hg-Hg-Valenzschwingung treten keine zusätzlichen Banden auf.

Tab. 20: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid, Diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid), Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid), Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Zuordnung	$\kappa [C_3(CN)_4CF_3]_R$ IR	$Hg_2[C_3(CN)_4CF_3]_2$ IR	$Hg_2(phen)_2[C_3(CN)_4CF_3]_2$ IR	$Hg_2(bipy)_2[C_3(CN)_4CF_3]_2$ IR	$Hg_2(diaz)_2[C_3(CN)_4CF_3]_2$ IR
$\nu(CN)$	2233 st 2208 sst	2231 sst 2212 st 2210 sst	2216 st	2217 sst	2225 st 2208 s
$\nu(C=\dot{C})$	1490 sst 1420 m 1409 m	1515 m 1423 st 1412 st	2195 sst 1485 sst	2200 sst 1520 sst	2201 sst 1490 sst
$\nu(CF_3)$	1250 st 1220 sst 1202 sst 1154 sst	1256 m 1244 m 1208 s 1178 m	1248 st 1220 st 1200 sst 1142 sst	1253 st 1222 sst	1252 st 1229 st 1196 sst 1137 sst
$\delta_s(CF_3)$	722 st	728 st	725 st	725 st	722 st
Γ			415 st	412 m	418 st

Die CN-Valenzschwingungen erfahren in der Quecksilber(I)-Verbindung wiederum keine Verschiebungen. Leider fehlt die Bestätigung durch das Raman-Spektrum, das wegen sehr starker Fluoreszenzerscheinungen nicht aufgenommen werden konnte. In den Komplexen treten die $\nu(\text{CN})$ -Banden erwartungsgemäß bei kleineren und annähernd gleichen Wellenzahlen auf, was auf ein weitgehend unkoordiniertes Anion hinweist. Das Raman-Spektrum des Tetramethylammoniumsalzes liefert in sehr guter Übereinstimmung die entsprechenden Bandenlagen bei 2218 und 2189 cm^{-1} .

Die verschiedenen CF_3 -Valenzschwingungen sowie die zugehörige symmetrische Deformationsschwingung werden in den einzelnen Verbindungen praktisch unverändert vorgefunden.

Während die nicht-ebenen Ringdeformationsschwingungen von 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin durch die Koordination ähnliche kurzwellige Verschiebungen wie in den analogen 1,1,2,3,3-Pentacyanpropenid-Komplexen erfahren, tritt dieser Effekt beim 1,4-Diazin diesmal nur abgeschwächt auf.

Tab. 21: Charakteristische IR-Absorptionen von Kalium-1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid, Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}_5(\text{CN})_6\text{H}]$ IR	$\text{Hg}_2[\text{C}_5(\text{CN})_6\text{H}]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{diaz})_2[\text{C}_5(\text{CN})_6\text{H}]_2$ IR
$\nu(\text{CN})$	2205 sst	2200 sst 2156 st	2200 sst
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1530 sst, b 1490 st	1520 sst, b 1493 st	1530 sst, b 1483 st
$\delta(\text{CH})$	1319 sst, b	1300 sst, b	1289 sst, b
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1228 m 1183 m	1233 s 1187 m	
$\gamma(\text{CH})$	837 st	842 st	830 st
Γ			447 st

Die Diskussion muß auf die IR-Spektren beschränkt bleiben, da sich offenbar auf Grund der tiefdunklen Farbe der Verbindungen die Aufnahme von Raman-Spektren als unmöglich erwies.

Im Bereich der CN-Valenzschwingungen sind keine wesentlichen Verschiebungen festzustellen. Allerdings fällt die starke Aufspaltung beim Quecksilber(I)-Addukt auf, die möglicherweise durch eine teilweise Koordination der Nitrilgruppen hervorgerufen wird.

Die Torsionsschwingung des Pyrazin-Rings erfährt im Komplex wieder eine starke kurzwellige Verschiebung.

Tab. 22: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-1,1,2,4,5,5-hexacyan-3-azapentadienid, Diquecksilber(1)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyan-3-azapentadienid), Kalium-3-fluor-1,1,4,5,5-pentacyan-2-azapentadienid und Diquecksilber(1)-bis(3-fluor-1,1,4,5,5-pentacyan-2-azapentadienid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{NC}_4(\text{CN})_6]$ IR	R	$\text{Hg}_2[\text{NC}_4(\text{CN})_6]_2$ IR	$\text{K}[\text{NC}_4(\text{CN})_5\text{F}]$ IR	R	$\text{Hg}_2[\text{NC}_4(\text{CN})_5\text{F}]_2$ IR		
$\nu(\text{CN})$	2223 sst	2228 sst	2212 sst	2215 m	2206 sst	2221 st	2209 sst	2119 m
$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	1490 sst, b	1510 sst	1495 sst, b	1510 st	1490 sst, b		1485, sst, b	
	1426 st	1436 m	1420 st		1400 st		1400 st	
$\nu(\text{C}-\text{F})$					1293 st		1297 st	
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1300 m	1303 st	1308 m	1311 st	1242 s		1245 s	
	1250 m	1253 s	1260 s		1208 m			
	1169 s	1174 m	1180 s		1190 m		1188 m	

Im ersten Fall wird für die Quecksilber(I)-Verbindung eine deutliche bathochrome Verschiebung der CN-Valenzschwingungen beobachtet, was auf eine praktisch unkoordinierte Form des Anions hindeutet.

Dagegen erfolgt im anderen Addukt lediglich eine geringfügige Aufspaltung der $\nu(\text{CN})$ -Bande. Ebenso wird die C-F-Valenzschwingung in ihrer Lage nicht verändert.

Tab. 23:

Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-tetracyanocyclopentadienid, Diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid), Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid), Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}_5\text{H}(\text{CN})_4]_2$ IR	$\text{Hg}_2[\text{C}_5\text{H}(\text{CN})_4]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{phen})_2[\text{C}_5\text{H}(\text{CN})_4]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{bipy})_2[\text{C}_5\text{H}(\text{CN})_4]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{diaz})_2[\text{C}_5\text{H}(\text{CN})_4]_2$ IR
$\nu(\text{CN})$	2240 st 2235 st 2221 sst 2205 sst 2168 m	2265 st 2242 st 2216 sst 2189 sst	2262 st 2239 m 2219 st 2203 sst 2162 s	2236 m 2223 st 2198 sst 2168 m	2243 st 2224 sst 2198 sst 2166 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1480 st 1468 st 1400 m 1368 m 820 st	1480 m 1466 m 1410 st 1354 m 820 m	1482 st 1471 st 1403 m 1373 m 820 m 423 m	1478 st 1464 st 1398 m 1363 m 820 st 410 st	1483 st 1468 st 1400 m 1362 m 820 st 460 st
$\gamma(\text{CH})$					
Γ					

Aus der völligen Lagekonstanz der nicht-ebenen CH-Deformationsschwingung geht hervor, daß weder im löslichen Addukt noch in den Komplexen eine Pentahapto-Struktur vorliegt. Als Bestätigung hierfür erfahren auch die Ringvalenzschwingungen des anionischen Liganden nur unwesentliche Veränderungen.

Die Koordination des Hg_2^{2+} -Ions über die Cyanstickstoffatome gibt sich in einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Banden zu erkennen, die besonders gut beim Vergleich der Raman-Spektren hervortritt. Dabei ist die eine Frequenz den koordinierten Nitrilgruppen zuzuordnen, während die gegenüber dem freien Anion nur geringfügig in ihrer Lage veränderte Bande von nichtgebundenen CN-Gruppen herrührt.

Trotz der äußerst geringen Basizität dieses Cyankohlenstoff-Anions und der damit verbundenen Löslichkeit des Addukts erfolgt also im Festkörper eine merkbliche Koordination, wobei der anionische Ligand unter Ausbildung einer polymeren Struktur in Brückenfunktion jedoch höchstens dreizählig wirkt.

In den Komplexen mit Stickstoff-Donorliganden werden die CN-Valenzschwingungen dagegen wieder bei ähnlichen Wellenzahlen wie im Kaliumsalz gefunden, was auf eine analoge weitgehend freie Form des Anions hinweist.

Von den nicht-ebenen Ringdeformationsschwingungen der Liganden zeigt diejenige des 1,4-Diazins erneut die stärkste kurzwellige Verschiebung.

Tab. 24: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-nitrotetracyanycyclopentadienid, Diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanycyclopentadienid), Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanycyclopentadienid), Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanycyclopentadienid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanycyclopentadienid)

tetracyanocyclopentadienid), Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanocyclopentadienid), Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanocyclopentadienid) und Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)- bis(nitrotetracyanocyclopentadienid)									
Zuordnung	$\text{K}[\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2]_2$ IR	$\text{Hg}_2[\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{phen})_2[\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{bipy})_2[\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2]_2$ IR	$\text{Hg}_2(\text{diaz})_2[\text{C}_5(\text{CN})_4\text{NO}_2]_2$ IR				
$\nu(\text{CN})$	2231 sst	2238 sst	2225 sst	2234 m	2225 sst	2231 st	2224 st	2232 sst	2226 sst
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1521 st	1523 s	1520 m		1515 st		1521 st		1522 st
$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1473 sst		1475 sst		1481 sst		1479 sst		1480 sst
	1458 sst	1452 st	1459 sst	1451 m	1466 sst	1447 st	1461 sst		1460 sst
$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1328 sst	1330 sst	1330 sst	1331 m	1338 sst	1328 sst	1333 sst	1336 st	1330 sst
					1323 sst		1319 st		
Γ					419 m		410 m		422 st

Die CN-Valenzschwingung erfährt beim Übergang zur Quecksilber(I)-Verbindung eine geringfügige bathochrome Verschiebung und behält diese Lage auch in den Komplexen bei. Im Gegensatz zum Tetracyancyclopentadienidion liegt hier das Cyankohlenstoff-Anion offenbar selbst im festen Addukt praktisch unkoordiniert vor, da sein Donorvermögen infolge der zusätzlichen stark elektronenziehenden Nitrogruppe noch weiter verringert ist.

Daraus darf allerdings nicht auf einen π -Komplex geschlossen werden, was bereits durch die vollkommen unveränderte Ringvalenzbande widerlegt wird.

Von den NO_2 -Valenzschwingungen tritt insbesondere die asymmetrische auf Grund der weitgehenden Ladungsdelokalisierung bei sehr tiefen Wellenzahlen auf und zeigt außerdem noch eine deutliche Aufspaltung. Ihre Bandenlagen bleiben ebenfalls in allen Verbindungen nahezu unverändert, so daß eine Koordination über die Sauerstoffatome ausgeschlossen werden kann.

Tab. 25: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-pentacyancyclopentadienid, Diquecksilber(I)-bis(pentacyancyclopentadienid) und Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(pentacyancyclopentadienid)

Zuordnung	$\text{K} \left[\text{C}_5(\text{CN})_5 \right]^-$ IR R		$\text{Hg}_2 \left[\text{C}_5(\text{CN})_5 \right]_2$ IR R		$\text{Hg}_2(\text{phen})_2 \left[\text{C}_5(\text{CN})_5 \right]_2$ IR R	
$\nu(\text{CN})$	2247 st	2234 sst	2249 st	2230 st	2240 m	2225 sst
	2219 sst		2221 sst		2217 sst	
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1465 sst	1450 st	1470 sst	1449 st	1463 st	1444 st
	1377 m	1390 st	1379 s	1379 st	1375 s	1388 st
$\nu(\text{Hg}-\text{N})$						282 s
Γ^-					419 m	

Während der Ersatz des Kaliumions durch das Hg_2^{2+} -Ion die CN-Frequenzen kaum beeinflusst, sinken diese im Komplex etwas ab.

Dennoch liegt das Anion schon auf Grund seiner extrem niedrigen Basizität wohl in allen drei Verbindungen weitgehend unkoordiniert vor.

Im Bereich der Ringvalenzschwingungen sind die Spektren nahezu identisch. Bei Ausbildung einer Pentahapto-Struktur wären dagegen deutliche Veränderungen in Form von Verschiebungen und Aufspaltungen der beiden Banden zu erwarten.

Das Raman-Spektrum des Komplexes weist bei 282 cm^{-1} eine zusätzliche schwache Linie auf, die einer Hg-N-Valenzschwingung zugeschrieben wird. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der für die Quecksilber(II)-Verbindung $\text{Hg}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2$ bei 285 cm^{-1} gefundenen Bande überein, die analog zugeordnet wurde ¹⁴⁶⁾.

Dementsprechend ist die in verschiedenen Pyrazin-Komplexen bei etwa 275 cm^{-1} auftretende Raman-Bande ¹³⁴⁾ ebenfalls auf eine Hg-N-Valenzschwingung zurückzuführen.

Tab. 26: Charakteristische Schwingungsbanden von Pentamethoxycarbonylcyclopentadien, Kalium-pentamethoxycarbonylcyclopentadienid und Diquecksilber(I)-bis(pentamethoxycarbonylcyclopentadienid)

Zuordnung	$\text{H C}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)_5$		$\text{K}[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)_5]$		$\text{Hg}_2[\text{C}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)_5]_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1752 Sch, st					
	1736 sst	1740 s		1743 st		1741 m
	1718 sst	1716 s	1680 sst, sb	1696 m	1670 sst, sb	1694 st
				1666 st		1670 m
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1605 sst					
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1220 sst		1210 sst	1195 m	1210 sst	1195 m
$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	1085		1065 st	1079 m	1060 st	1082 m
$\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$						174 st

Erwartungsgemäß sinken die C=O-Frequenzen beim Übergang von der freien Säure zum mesomeriestabilisierten Anion ab. Dabei führen die verschiedenen Schwingungen zu einer sehr breiten, intensiven IR-Absorption, die sich auch mit Hilfe der Nujol-Technik nicht auflösen läßt.

In den Spektren der Quecksilber(I)-Verbindung treten sämtliche Banden gegenüber dem Kaliumsalz völlig unverändert auf und bestätigen damit, daß wiederum praktisch keine Koordination des Hg_2^{2+} -Ions an das Anion erfolgt.

Die zusätzlich bei 174 cm^{-1} erscheinende Raman-Linie kann entsprechend dem für das verwandte Quecksilber(I)-chlorat(VII) gefundenen Wert von 175 cm^{-1} ¹⁴⁹⁾ der Hg-Hg-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Tab. 27: Charakteristische Schwingungsbanden von Kalium-tricyanethenolat und Diquecksilber(I)-bis(tricyanethenolat)

Zuordnung	$\text{K}[\text{C}_2(\text{CN})_3\text{O}]$	R	$\text{Hg}_2[\text{C}_2(\text{CN})_3\text{O}]_2$	R
	IR		IR	
$\nu(\text{CN})$	2241 Sch, st	2232 Sch, m	2265 m	
	2230 sst	2225 st	2227 sst	2222 st
	2203 sst	2199 m	2199 st	2192 m
	2165 s			
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1600 sst, sb		1595 sst, sb	
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1360 sst	1363 st	1340 st	1347 st
$\nu(\text{C}-\text{CN})$	1252 st	1254 m	1250 s	1242 m
	969 st	972 m	965 m	
	952 st	949 s	950 m	

Da die CN-Valenzbanden in der Quecksilber(I)-Verbindung nahezu unverändert auftreten, erfolgt allenfalls eine sehr schwache Koordination über die Nitrilgruppen.

Die im Kaliumsalz auf Grund der Mesomerie mit dem Tricyanvinylrest bei einer hohen Wellenzahl erscheinende C-O-Valenzschwingung erfährt hingegen im Addukt eine deutliche bathochrome Verschiebung. Dies kann auf eine Bindung des Sauerstoffs an das Hg_2^{2+} -Ion zurückgeführt werden, wodurch infolge eines teilweisen Ladungsübergangs der partielle Doppelbindungscharakter der C-O-Bindung verringert wird.

Es handelt sich bei dieser Verbindung also im wesentlichen um ein Quecksilber(I)-Alkoholat. Allerdings werden im niederfrequenten Bereich der Spektren keine zusätzlichen Banden gefunden, die man einer Hg-O-Valenzschwingung zuordnen könnte, so daß die Quecksilber-Sauerstoff-Bindung in Übereinstimmung mit der sehr guten Löslichkeit des Addukts wohl weitgehend ionischer Natur ist.

D. Experimenteller Teil

1. Ausgangsverbindungen

1.1. Liganden

Mit Ausnahme des im Handel erhältlichen 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dions wurden sämtliche Liganden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren dargestellt. Dabei werden die Cyankohlenstoff-Säuren gewöhnlich in Form ihrer wasserunlöslichen Tetraalkylammonium-Salze isoliert, da sich diese durch Umkristallisieren leicht reinigen lassen. Die Herstellung der Alkalimetallsalze erfolgt über die mit überschüssigem Silbernitrat in Methanol gebildeten Silbersalze, die dann in Acetonitril gelöst mit NaCl bzw. KCl umgesetzt werden.

1.2. Quecksilber(I)-Salze

Wäßrige Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösungen wurden durch Auflösen von 56,1 g (0,100 mol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer Mischung von 1 l dest. Wasser und 10 ml konz. Salpetersäure hergestellt.

Eine methanolische Lösung wurde aus 56,1 g (0,100 mol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Methanol erhalten.

Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-tetrahydrat entsteht durch Symproportionierung aus rotem Quecksilberoxid und metallischem Quecksilber in Chlor(VII)-Säure¹⁵⁰). Zur Herstellung einer 0,250 M methanolischen Lösung wurden 67,2 g (0,100 mol) $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 400 ml Methanol aufgelöst und der Gehalt an Quecksilber(I) von Zeit zu Zeit titrimetrisch überprüft.

Die Aufbewahrung sämtlicher Lösungen erfolgte in braunen Flaschen über metallischem Quecksilber.

2. Darstellung der Quecksilber(I)-Verbindungen

Die Umsetzungen der Liganden mit den Quecksilber(I)-Salzen verlaufen häufig in ähnlicher Weise, so daß allgemeine Verfahren angegeben werden können. Auf nähere Einzelheiten wird dann bei den betreffenden Verbindungen hingewiesen.

2.1 Schwerlösliche Addukte

Von einer Ausnahme abgesehen wurden sämtliche Reaktionen mit einer wäßrigen Lösung von Diquecksilber(I)-dinitrat durchgeführt und der Ligand im gleichen Lösungsmittel unter Rühren zugetropft. Das meistens sofort ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Diquecksilber(I)-bis(tricyanmethanid) ⁸⁾

Die Umsetzung von 20 ml (2,0 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 516 mg (4,00 mmol) Kalium-tricyanmethanid ¹⁵¹⁾ in 50 ml Wasser führt momentan zu einem weißen Niederschlag.

Ausbeute: 1,07 g (92,0 %)

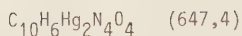
$C_8Hg_2N_6$ (581,3)

Analysenwerte:	Ber. C 16,53	H 0,00	N 14,46	Hg 69,01
	Gef. C 16,51	H 0,04	N 14,40	Hg 68,87

Diquecksilber(I)-bis(methoxycarbonyldicyanmethanid)

Gibt man 292 mg (2,00 mmol) Natrium-methoxycarbonyldicyanmethanid ¹⁵²⁾ in 20 ml Wasser zu 10 ml 0,1 M Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung, so fällt eine weiße Verbindung aus.

Ausbeute: 564 mg (87,1 %)



Analysenwerte:	Ber. C 18,55	H 0,93	N 8,66	Hg 61,97
	Gef. C 18,76	H 0,91	N 8,54	Hg 61,83

Diquecksilber(I)-bis(p-toluolsulfonyldicyanmethanid)

Die Darstellung erfolgt aus 5 ml (0,5 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung und 220 mg (1,00 mmol) p-Toluolsulfonyldicyanmethan¹⁵³⁾ in 30 ml Wasser. Es wird eine weiße, staubfeine Substanz erhalten.

Ausbeute: 312 mg (74,3 %)



Analysenwerte:	Ber. C 28,61	H 1,68	N 6,67	Hg 47,78
	Gef. C 28,44	H 1,64	N 6,54	Hg 47,45

Diquecksilber(I)-bis(carbamyldicyanmethanid)

Man versetzt 10 ml 0,1 M Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 294 mg (2,00 mmol) Kalium-carbamyldicyanmethanid¹⁵¹⁾ in 20 ml Wasser und saugt den gebildeten weißen Niederschlag sofort ab, da sich dieser bei längerem Stehenlassen grau verfärbt.

Ausbeute: 427 mg (69,2 %)



Analysenwerte:	Ber. C 15,56	H 0,65	N 13,62	Hg 64,99
	Gef. C 15,52	H 0,66	N 13,51	Hg 64,51

Diquecksilber(I)-bis[p-(tricyanvinyl)phenyldicyanmethanid]

Zu 1 ml (0,1 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung werden langsam 56 mg (0,20 mmol) Natrium-p-(tricyanvinyl)phenyldicyanmethanid¹⁵⁴⁾ in 10 ml Wasser zugetropft. Nach wenigen Minuten scheiden sich aus der tiefblauen Lösung nahezu schwarz gefärbte Flocken ab.

Ausbeute: 55 mg (62 %)

$C_{28}H_8Hg_2N_{10}$ (885,6)

Analysenwerte:	Ber. C 37,97	H 0,91	N 15,82	Hg 45,30
	Gef. C 37,97	H 0,81	N 15,79	Hg 45,09

Diquecksilber(I)-bis(1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Man säuert 10 ml (1,0 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 5 ml 2 N Salpetersäure an und gibt eine Lösung von 360 mg (2,00 mmol) Kalium-1,1,3,3-tetracyanpropenid ¹⁵⁵⁾ in 30 ml Wasser hinzu. Der weiße Niederschlag darf nur wenig gewaschen werden, da er sich sonst unter Bildung eines basischen Produkts gelb verfärbt.

Ausbeute: 481 mg (70,4 %)

$C_{14}H_2Hg_2N_8$ (683,4)

Analysenwerte:	Ber. C 24,60	H 0,30	N 16,40	Hg 58,70
	Gef. C 24,52	H 0,38	N 16,47	Hg 58,62

Diquecksilber(I)-bis(2-methyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

5 ml (0,5 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung werden mit 1 ml 2 N Salpetersäure versetzt und anschließend 178 mg (1,00 mmol) Natrium-2-methyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid ¹⁵⁶⁾ in 20 ml Wasser zugefügt, wobei eine hellgelbe Substanz ausfällt.

Ausbeute: 273 mg (76,7 %)

$C_{16}H_6Hg_2N_8$ (711,5)

Analysenwerte:	Ber. C 27,01	H 0,85	N 15,75	Hg 56,39
	Gef. C 27,01	H 0,85	N 15,77	Hg 56,16

Diquecksilber(I)-bis(2-phenyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Die Umsetzung von 3 ml 0,1 M Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 144 mg (0,600 mmol) Natrium-1,1,3,3-tetracyan-1-propenid¹⁵⁷ in 10 ml Wasser liefert eine buttergelbe Verbindung.

Ausbeute: 221 mg (88,1 %)



Analysenwerte:	Ber. C 37,37	H 1,21	N 13,41	Hg 48,01
	Gef. C 37,44	H 1,23	N 13,42	Hg 47,55

Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3-tetracyan-3-p-toluolsulfonylpropenid)

Versetzt man 2 ml (0,2 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 127 mg (0,400 mmol) Natrium-1,1,2,3-tetracyan-3-(p-toluolsulfonyl)propenid¹³³ in 20 ml Wasser, so kristallisiert aus der klaren, gelben Lösung das Reaktionsprodukt erst nach einigen Minuten in Form von sehr feinen, langen Nadeln.

Ausbeute: 115 mg (58,0 %)

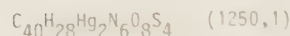


Analysenwerte:	Ber. C 33,91	H 1,42	N 11,30	Hg 40,45
	Gef. C 34,13	H 1,40	N 11,27	Hg 39,95

Diquecksilber(I)-bis[1,1,3-tricyan-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)propenid]

Man läßt eine Lösung von 179 mg (0,400 mmol) Natrium-1,2,3-tricyan-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)propenid¹³³ in 20 ml Wasser zu 2 ml (0,2 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung tropfen. Dabei scheidet sich sofort ein voluminöser, tiefgelber Niederschlag ab.

Ausbeute: 223 mg (89,2 %)

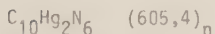


Analysenwerte:	Ber. C 38,43	H 2,26	N 6,72	Hg 32,09
	Gef. C 38,28	H 2,29	N 6,65	Hg 31,33

Diquecksilber(I)-2-dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid

2 ml (0,2 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung werden mit 1 ml 2 N Salpetersäure angesäuert und dann 57 mg (0,20 mmol) Kalium-2-dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid ¹⁵⁸⁾ in 5 ml Wasser zugegeben. Der hellgelbe Niederschlag wird nur wenig gewaschen, da er leicht in eine ockerfarbene basische Verbindung übergeht.

Ausbeute: 77 mg (64 %)

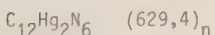


Analysenwerte:	Ber. C 19,84	H 0,00	N 13,89	Hg 66,27
	Gef. C 19,94	H 0,02	N 13,87	Hg 66,14

Diquecksilber(I)-3-dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diylbis(dicyanmethanid)

Die Darstellung erfolgt aus 1 ml (0,1 mmol) methanolischer Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung und 71 mg (0,10 mmol) Bis(tetrabutylammonium)-3-dicyanmethylen-1-cyclopropen-1,2-diylbis(dicyanmethanid) ¹⁰⁴⁾ in 10 ml Methanol. Aus der Lösung scheidet sich dabei allmählich eine feinverteilte, gelbe Substanz ab, die möglichst schnell isoliert wird, um die langsame Bildung des blauen Radikal-Anions zu verhindern.

Ausbeute: 31 mg (46 %)



Analysenwerte:	Ber. C 22,90	H 0,00	N 13,36	Hg 63,74
	Gef. C 23,04	H 0,14	N 13,29	Hg 63,48

Diquecksilber(I)-bis(1,2,4-tricyanycyclopentadienid)

Man gibt zu 1 ml (0,1 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung 36 mg (0,20 mmol) Kalium-1,2,4-tricyanycyclopentadienid ¹⁶⁾ in 10 ml Wasser und saugt den gebildeten weißen Niederschlag sofort ab, da dieser beim Stehenlassen langsam disproportioniert.

Ausbeute: 44 mg (65 %)

$C_{16}H_4Hg_2N_6$ (681,5)

Analysenwerte:	Ber. C 28,20	H 0,59	N 12,34	Hg 58,87
	Gef. C 28,03	H 0,52	N 12,26	Hg 58,80

Diquecksilber(I)-bis(aminotetracyancyclopentadienid)

Die Umsetzung von 0,5 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 22 mg (0,10 mmol) Kalium-aminotetracyancyclopentadienid ¹⁰⁷⁾ in 5 ml Wasser liefert eine hellgelbe Suspension, aus der sich über Nacht das Reaktionsprodukt absetzt.

Ausbeute: 19 mg (50 %)

$C_{18}H_4Hg_2N_{10}$ (761,5)

Analysenwerte:	Ber. C 28,39	H 0,53	N 18,40	Hg 52,68
	Gef. C 28,31	H 0,69	N 18,16	Hg 52,27

Diquecksilber(I)-3,4-bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diolat

Bei der Zugabe einer Lösung von 25 mg (0,10 mmol) Natrium-3,4-bis(dicyanmethylen)-1-cyclobuten-1,2-diolat ¹⁵⁹⁾ in 5 ml Wasser zu 1 ml 0,1 M Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung tritt sofort eine voluminöse, orangefarbene Fällung ein.

Ausbeute: 47 mg (77 %)

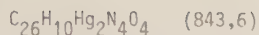
$C_{10}Hg_2N_4O_2$ (609,3)_n

Analysenwerte:	Ber. C 19,71	H 0,00	N 9,20	Hg 65,84
	Gef. C 19,64	H 0,01	N 9,06	Hg 65,12

Diquecksilber(I)-bis(4-phenyl-3-dicyanmethylen-2-oxo-4-cyclobuten-1-olat)

Man versetzt 0,5 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 26 mg (0,10 mmol) Kalium-4-phenyl-3-dicyanmethylen-2-oxo-4-cyclobuten-1-olat ¹⁶⁰⁾ in 5 ml Wasser, wobei ein blaßgelber Niederschlag resultiert.

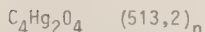
Ausbeute: 34 mg (81 %)



Analysenwerte:	Ber. C 37,02	H 1,19	N 6,64	Hg 47,56
	Gef. C 37,04	H 1,12	N 6,57	Hg 47,35

Diquecksilber(I)-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3,4-diolat

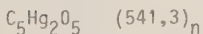
Eine Lösung von 114 mg (1,00 mmol) 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion in 30 ml Wasser wird zu 10 ml (1,0 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung getropft. Das erhaltene zitronengelbe Produkt muß nach dem Trocknen unter Stickstoff aufbewahrt werden, da es sich an der Luft allmählich zersetzt.
Ausbeute: 372 mg (72,5 %)



Analysenwerte:	Ber. C 9,36	H 0,00	Hg 78,17
	Gef. C 9,45	H 0,03	Hg 77,73

Diquecksilber(I)-krokonat

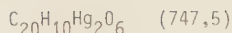
Die Umsetzung von 2 ml (0,2 mmol) Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung mit 44 mg (0,20 mmol) Kaliumkrokonat¹⁶¹ in 10 ml Wasser führt sofort zu einer orangegelben Fällung.
Ausbeute: 96 mg (89 %)



Analysenwerte:	Ber. C 11,09	H 0,00	Hg 74,12
	Gef. C 10,94	H 0,17	Hg 73,48

Diquecksilber(I)-bis(4-phenyl-1,2-dioxo-3-cyclobuten-3-olat)

1 ml 0,1 M Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung wird mit 35 mg (0,20 mmol) 3-Hydroxy-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion¹⁶² in 10 ml Wasser versetzt. Aus der klaren, gelben Lösung scheiden sich nach wenigen Minuten kurze, dünne Nadeln ab.
Ausbeute: 45 mg (61 %)



Analysenwerte:	Ber. C 32,14	H 1,35	Hg 53,67
	Gef. C 32,19	H 1,35	Hg 53,45

2.2. Lösliche Addukte

Sämtliche Reaktionen werden nach dem gleichen Schema durchgeführt, indem zu einer möglichst konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes des Liganden in Methanol die abpipettierte methanolische Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung zugetropft wird. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Kaliumchlorat(VII) läßt man das Filtrat isotherm eindunsten und trocknet den erhaltenen Rückstand nur kurz, da bei längerem Belassen im Hochvakuum teilweise Zersetzungen, erkenntlich an einer Braunfärbung der Verbindungen, auftreten.

Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)

Die Darstellung erfolgt aus 205 mg (1,00 mmol) Kalium-1,1,2,3,3-pentacyanpropenid ¹⁵⁸⁾ in 3 ml Methanol und 2,0 ml (0,50 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung. Das Produkt fällt in Form von orangefarbenen Plättchen an.

Ausbeute: 312 mg (85,1 %)



Analysenwerte:	Ber. C 26,20	H 0,00	N 19,10	Hg 54,70
	Gef. C 26,17	H 0,06	N 18,90	Hg 54,39

Diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Man gibt 1,0 ml 0,25 M Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung zu 124 mg (0,500 mmol) Kalium-2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid ¹⁶³⁾ in 2 ml Methanol. Nach dem Eindunsten hinterbleibt zunächst ein gelbes Öl, das nach längerem Stehen unter Bildung dunkelgelber Nadeln erstarrt.

Ausbeute: 153 mg (74,7 %)

$C_{16}F_6Hg_2N_8$ (819,4)

Analysenwerte:	Ber. C 23,45	H 0,00	N 13,68	Hg 48,96
	Gef. C 23,33	H 0,06	N 13,66	Hg 48,81

Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid)

Eine Lösung von 51 mg (0,20 mmol) Kalium-1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid ¹⁶⁴⁾ in 5 ml Methanol wird mit 0,4 ml (0,1 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung versetzt. Die Verbindung kristallisiert in goldglänzenden Nadeln.
Ausbeute: 65 mg (78 %)

$C_{22}H_2Hg_2N_{12}$ (835,6)

Analysenwerte:	Ber. C 31,62	H 0,24	N 20,12	Hg 48,02
	Gef. C 31,43	H 0,33	N 20,13	Hg 47,17

Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyan-3-azapentadienid)

Man tropft 0,2 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung zu 26 mg (0,10 mmol) Kalium-1,1,2,4,5,5-hexacyan-3-azapentadienid ¹⁵⁸⁾ in 2 ml Methanol. Als Rückstand werden weinrote Plättchen erhalten.
Ausbeute: 34 mg (81 %)

$C_{20}Hg_2N_{14}$ (837,5)

Analysenwerte:	Ber. C 28,68	H 0,00	N 23,42	Hg 47,90
	Gef. C 28,56	H 0,09	N 23,23	Hg 47,63

Diquecksilber(I)-bis(3-fluor-1,1,4,5,5-pentacyan-2-azapentadienid)

Die Umsetzung von 25 mg (0,10 mmol) Kalium-3-fluor-1,1,4,5,5-pentacyan-2-azapentadienid ¹⁶⁵⁾ in 2 ml Methanol mit 0,2 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung liefert nach der Aufarbeitung eine goldglänzende, kristalline Substanz.

Ausbeute: 29 mg (70 %)

$C_{18}F_2Hg_2N_{12}$ (823,5)

Analysenwerte:	Ber. C 26,25	H 0,00	N 20,42	Hg 48,72
	Gef. C 26,39	H 0,16	N 20,18	Hg 47,87

Diquecksilber(I)-bis(tetracyancyclopentadienid)

1,0 ml (0,25 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung wird zu 102 mg (0,500 mmol) Kalium-tetracyancyclopentadienid⁷⁵⁾ in 4 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsprodukt bildet ein cremefarbenes Pulver.

Ausbeute: 149 mg (81,5 %)

$C_{18}H_2Hg_2N_8$ (731,5)

Analysenwerte:	Ber. C 29,55	H 0,28	N 15,32	Hg 54,85
	Gef. C 29,39	H 0,28	N 15,30	Hg 54,82

Diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyancyclopentadienid)

Man versetzt eine Lösung von 125 mg (0,500 mmol) Kalium-nitrotetracyancyclopentadienid¹⁶⁶⁾ in 4 ml Methanol mit 1,0 ml (0,25 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung und erhält nach dem Eindunsten eine ockergelbe Verbindung.

Ausbeute: 145 mg (79,3 %)

$C_{18}Hg_2N_{10}O_4$ (821,5)

Analysenwerte:	Ber. C 26,32	H 0,00	N 17,05	Hg 48,84
	Gef. C 26,03	H 0,18	N 16,84	Hg 48,46

Diquecksilber(I)-bis(pentacyancyclopentadienid)

Zur Darstellung werden 0,2 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung zu 23 mg (0,10 mmol) Kalium-pentacyancyclopentadienid⁷⁵⁾ in 1 ml Methanol gegeben. Die Substanz fällt als hellgelbes, mikrokristallines Pulver an.

Ausbeute: 29 mg (74 %)

$C_{20}Hg_2N_{10}$ (781,5)

Analysenwerte:	Ber. C 30,73	H 0,00	N 17,93	Hq 51,34
	Gef. C 30,35	H 0,15	N 17,72	Hq 51,00

Diquecksilber(I)-bis(pentamethoxycarbonylcyclopentadienid)

Man läßt 0,2 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung zu 39 mg (0,10 mmol) Kalium-pentamethoxycarbonylcyclopentadienid ¹⁶⁷⁾ in 3 ml Methanol tropfen und filtriert sofort ab, da sonst langsame Zersetzung erfolgt. Der Rückstand kristallisiert in schwach gelb gefärbten, dicken Nadeln, die auch unter Stickstoff nach einigen Tagen eine Graufärbung zeigen.

Ausbeute: 46 mg (83 %)

$C_{30}H_{30}Hg_2O_{20}$ (1111,7)

Analysenwerte:	Ber. C 32,41	H 2,72	Hg 36,09
	Gef. C 32,37	H 2,92	Hg 36,05

Diquecksilber(I)-bis(tricyanethenolat)

Die Umsetzung von 0,2 ml (0,05 mmol) Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösung mit 16 mg (0,10 mmol) Kalium-tricyanethenolat ¹⁵⁸⁾ in 1 ml Methanol liefert nach raschem Aufarbeiten hellgelbe, kurze Nadeln, die sich ebenfalls nach einigen Tagen unter Quecksilberabscheidung zersetzen.

Ausbeute: 24 mg (75 %)

$C_{10}Hg_2N_6O_2$ (637,4)

Analysenwerte:	Ber. C 18,84	H 0,00	N 13,19	Hg 62,95
	Gef. C 18,74	H 0,14	N 13,16	Hg 62,57

2.3. Komplexe mit Stickstoff-Donorliganden

Zur Darstellung wird die betreffende Quecksilber(I)-Verbindung in Methanol gelöst, von eventuellen Verunreinigungen abfiltriert und durch Zutropfen mit einer methanolischen Lösung des Liganden versetzt. Die erhaltenen Komplexe werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)

Ansatz: 18 mg (0,025 mmol) Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid) in 2 ml Methanol und 10 mg (0,05 mmol) 1,10-Phenanthrolin-hydrat in 2 ml Methanol.

Tiefgelbes, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 23 mg (84 %)

$C_{40}H_{16}Hg_2N_{14}$ (1093,9)

Analysenwerte:	Ber. C 43,92	H 1,47	N 17,93	Hg 36,68
	Gef. C 43,98	H 1,36	N 17,84	Hg 36,12

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid) in 2 ml Methanol und 8 mg (0,04 mmol) 1,10-Phenanthrolin-hydrat in 2 ml Methanol.

Buttergelbes Kristallpulver.

Ausbeute: 15 mg (64 %)

$C_{40}H_{16}F_6Hg_2N_{12}$ (1179,9)

Analysenwerte:	Ber. C 40,72	H 1,37	N 14,25	Hg 34,00
	Gef. C 40,43	H 1,18	N 14,31	Hg 33,75

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(tetracyancylopentadienid)

Ansatz: 15 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(tetracyancylopentadienid)
in 2 ml Methanol und 8 mg (0,04 mmol) 1,10-Phenanthrolin-hydrat in
2 ml Methanol.

Weißes Pulver.

Ausbeute: 16 mg (73 %)

$C_{42}H_{18}Hg_2N_{12}$ (1091,9)

Analysenwerte:	Ber. C 46,20	H 1,66	N 15,40	Hg 36,74
	Gef. C 46,34	H 1,59	N 15,49	Hg 36,26

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyancylopentadienid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyancylopentadienid) in 2 ml Methanol und 8 mg (0,04 mmol) 1,10-Phenanthrolin-hydrat in 2 ml Methanol.

Blaßgelbes Pulver.

Ausbeute: 18 mg (76 %)

$C_{42}H_{16}Hg_2N_{14}O_4$ (1181,9)

Analysenwerte:	Ber. C 42,68	H 1,36	N 16,60	Hg 33,95
	Gef. C 42,43	H 1,28	N 16,77	Hg 33,39

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-bis(pentacyancylopentadienid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(pentacyancylopentadienid)
in 2 ml Methanol und 8 mg (0,04 mmol) 1,10-Phenanthrolin-hydrat in
2 ml Methanol.

Weißes Pulver.

Ausbeute: 15 mg (66 %)

$C_{44}H_{16}Hg_2N_{14}$ (1141,9)

Analysenwerte: Ber. C 46,28 H 1,41 N 17,18 Hg 35,13
Gef. C 45,97 H 1,34 N 17,03 Hg 34,82

Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)

Ansatz: 18 mg (0,025 mmol) Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)
in 2 ml Methanol und 8 mg (0,05 mmol) 2,2'-Bipyridin in 2 ml Methanol.

Dunkelgelbes, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 22 mg (84 %)

$C_{36}H_{16}Hg_2N_{14}$ (1045,8)

Analysenwerte: Ber. C 41,34 H 1,54 N 18,76 Hg 38,36
Gef. C 41,53 H 1,46 N 18,77 Hg 38,13

Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid) in 2 ml Methanol und 7 mg (0,04 mmol) 2,2'-Bipyridin in 2 ml Methanol.

Feine, gelbe Nadeln.

Ausbeute: 15 mg (66 %)

$C_{36}H_{16}F_6Hg_2N_{12}$ (1131,8)

Analysenwerte: Ber. C 38,20 H 1,43 N 14,85 Hg 35,45
Gef. C 38,19 H 1,34 N 14,83 Hg 35,11

Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid)

Ansatz: 15 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid)
in 2 ml Methanol und 7 mg (0,04 mmol) 2,2'-Bipyridin in 2 ml Methanol.

Weiße, verfilzte Nadelchen.

Ausbeute: 14 mg (67 %)

$C_{38}H_{18}Hg_2N_{12}$ (1043,8)

Analysenwerte:	Ber. C 43,72	H 1,74	N 16,11	Hg 38,43
	Gef. C 43,53	H 1,75	N 15,94	Hg 38,28

Bis(2,2'-bipyridin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanocyclopentadienid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyanocyclopentadienid) in 2 ml Methanol und 7 mg (0,04 mmol) 2,2'-Bipyridin in 2 ml Methanol.

Blaßgelbes Pulver.

Ausbeute: 17 mg (75 %)

$C_{38}H_{16}Hg_2N_{14}O_4$ (1133,8)

Analysenwerte:	Ber. C 40,25	H 1,42	N 17,30	Hg 35,38
	Gef. C 40,26	H 1,33	N 17,30	Hg 34,66

Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid)

Ansatz: 18 mg (0,025 mmol) Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,3,3-pentacyanpropenid) in 2 ml Methanol und 4 mg (0,05 mmol) 1,4-Diazin in 5 ml Methanol.

Dunkelgelbe, lange Nadeln.

Ausbeute: 18 mg (81 %)

$C_{24}H_8Hg_2N_{14}$ (893,6)

Analysenwerte:	Ber. C 32,25	H 0,90	N 21,95	Hg 44,90
	Gef. C 32,49	H 0,86	N 21,98	Hg 44,17

Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(2-trifluormethyl-1,1,3,3-tetracyanpropenid) in 2 ml Methanol und 3 mg (0,04 mmol) 1,4-Diazin in 2 ml Methanol.

Gelbe Nadeln.

Ausbeute: 10 mg (51 %)

$C_{24}H_8F_6Hg_2N_{12}$ (979,6)

Analysenwerte:	Ber. C 29,42	H 0,82	N 17,16	Hg 40,96
	Gef. C 29,49	H 0,77	N 17,21	Hg 40,58

Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid)

Ansatz: 17 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(1,1,2,4,5,5-hexacyanpentadienid) in 3 ml Methanol und 3 mg (0,04 mmol) 1,4-Diazin in 2 ml Methanol.

Metallisch glänzende, kupferfarbene Nadeln.

Ausbeute: 14 mg (70 %)

$C_{30}H_8Hg_2N_{16}$ (993,7)

Analysenwerte:	Ber. C 36,26	H 0,81	N 22,56	Hg 40,37
	Gef. C 36,30	H 0,84	N 22,45	Hg 39,50

Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid)

Ansatz: 15 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(tetracyanocyclopentadienid) in 2 ml Methanol und 3 mg (0,04 mmol) 1,4-Diazin in 2 ml Methanol.

Zitronengelbe Nadeln.

Ausbeute: 11 mg (62 %)

$C_{26}H_{10}Hg_2N_{12}$ (891,7)

Analysenwerte:	Ber. C 35,02	H 1,13	N 18,85	Hg 45,00
	Gef. C 35,07	H 1,12	N 18,72	Hg 44,65

Bis(1,4-diazin)diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyclopentadienid)

Ansatz: 16 mg (0,020 mmol) Diquecksilber(I)-bis(nitrotetracyclopentadienid) in 2 ml Methanol und 3 mg (0,04 mmol) 1,4-Diazin in 2 ml Methanol.

Hellgelbes, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 13 mg (66 %)

$C_{26}H_8Hg_2N_{14}O_4$ (981,7)

Analysenwerte:	Ber. C 31,81	H 0,82	N 19,98	Hg 40,87
	Gef. C 31,72	H 0,78	N 19,82	Hg 40,33

3. Elementaranalysen

C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt.

Dafür bedanke ich mich bestens bei Herrn L. Bzirsky.

Der Quecksilbergehalt der farblosen Verbindungen wurde rhodanometrisch nach VOLHARD bestimmt, während für die gefärbten Addukte die Metallanalyse gravimetrisch über Hg_2Cl_2 erfolgte.

4. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 621 im Bereich zwischen 4000 und 200 cm^{-1} aufgenommen. Dabei wurden die Proben als KBr-Preßlinge und Nujolsuspensionen vermessen.

Im FIR-Bereich wurden die Substanzen als Polyethylenpreßlinge mit einem Fourier-Spektrometer Polytec FIR 30 untersucht.

Für die Aufnahme der IR- und FIR-Spektren danke ich Herrn B. O'Brien.

Die Messung der Raman-Spektren erfolgte am Raman-Spektrometer Cary 82, das mit einem Krypton-Ionen-Laser Spectra-Physics 164 (647,1 nm) betrieben wurde. Die Verbindungen wurden als Feststoffe in Schmelzpunktröhrchen untersucht.

Für die zahlreichen durchgeführten Messungen bedanke ich mich aufrichtig bei den Herren Dipl.-Chem. L. Emmert und W. Kreß.

E. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden CH-acide Reaktanden auf ihre Koordinationsfähigkeit gegenüber dem Hg_2^{2+} -Ion überprüft.

Als hilfreich bei der Auswahl von Liganden mit geeignetem Donorvermögen erwiesen sich, soweit vorhanden, die Aciditätskonstanten der konjugaten Säuren. Die obere Grenze für eine erfolgreiche Umsetzung stellt danach ein pK_a -Wert von etwa 0 dar, was somit deutlich unter dem für die NH-Säuren ermittelten Wert von 4.5 liegt.

Dieses Kriterium wird durchweg von geeignet polycyansubstituierten Verbindungen erfüllt. Dabei liefern Cyankohlenstoff-Anionen, die noch eine merkliche Elektronendichte an den Donoratomen besitzen, schwerlösliche Addukte. Hierzu gehören sämtliche Methanide, z.B. das Tricyanmethanidion und das p-(Tricyanvinyl)phenyldicyanmethanidion, sowie verschiedene Cyanpropenide mit ihrem einfachsten Vertreter, dem 1,1,3,3-Tetracyanpropenidion.

Durch die Anhäufung von Nitrilgruppen wird eine so weitgehende Delokalisierung der negativen Ladung erreicht, daß auch Dianionen, wie das 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid, stabile Quecksilber(I)-Verbindungen bilden.

Die Koordination an das Metallion erfolgt jedoch nicht über Kohlenstoff, sondern wie es aus der Verteilung der Ladungsdichte zu erwarten ist, stets über die wesentlich elektronegativeren Cyanstickstoffatome. Hierbei werden polymere Strukturen aufgebaut, in denen die anionischen Liganden in Brückenfunktion mehrzählig wirken.

Der Nachweis einer koordinativen Beanspruchung der Nitrilgruppen wurde mit Hilfe von IR- und Raman-Spektren erbracht, die für die Addukte signifikante Verschiebungen der CN-Valenzschwingungsbanden nach höheren Wellenzahlen aufzeigen. Danach besitzt auch die mit dem 1,2,4-Tricyanycyclopentadienidion erhaltene Quecksilber(I)-Verbindung eine derartige polymere Anordnung und keine Pentahapto-Struktur. Außerdem bestätigen die Schwingungsspektren durch die weitgehende Konstanz der Zahl der Banden beim Übergang vom Alkalimetallsalz zum Quecksilber(I)-Addukt, daß die Symmetrie der Anionen durch die Ausbildung koordinativer Bindungen nicht wesentlich verändert wird.

Entsprechend dem Prinzip der Sauerstoff-Dicyanmethylen-Analogie wurden auch einige Oxokohlenstoffe, wie das Squaratdianion, erfolgreich eingesetzt.

Verschiedene polycyansubstituierte Anionen, z.B. 1,1,2,3,3-Pentacyanpropenid und Pentacyanycyclopentadienid, lieferten unter den üblichen Reaktionsbedingungen keine schwerlöslichen Addukte. Durch doppelte Umsetzung der Kaliumsalze mit Quecksilber(I)-chlorat(VII) in Methanol gelang jedoch die Synthese derartiger löslicher Quecksilber(I)-Verbindungen in teilweise kristalliner Form. In Übereinstimmung mit dem schwachen Donorvermögen dieser Cyankohlenstoff-Anionen erfahren die CN-Valenzschwingungsbanden im Vergleich zu den Kaliumsalzen keine hypsochrome Verschiebung, die ein Maß für die Stärke der Hg-N-Bindung darstellt.

Schließlich wurde noch das komplexchemische Verhalten der löslichen Quecksilber(I)-Verbindungen gegenüber den Stickstoff-Donorliganden 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin und 1,4-Diazin untersucht. Die häufig sehr gut kristallisierenden Produkte weisen analoge Stöchiometrien wie die entsprechenden Chlorate (VII) auf. Da zudem die CN-Frequenzen merklich absinken, besitzen diese Cyankohlenstoff-Anionen nur eine sehr geringe Koordinationsfähigkeit und liegen in den Komplexen in weitgehend freier Form vor.

F. Literaturverzeichnis

- 1) R.J. HAVIGHURST,
J. Am. Chem. Soc. 48, 2113 (1926).
- 2) D. GRDENIĆ und C. DJORDJEVIĆ,
J. Chem. Soc. 1956, 1316.
- 3) E. DORM,
J. Chem. Soc. D 1971, 466.
- 4) S.K. DEB und A.D. YOFFE,
Proc. R. Soc. London, Ser. A 256, 528 (1960).
- 5) E. SÖDERBÄCK,
Acta Chem. Scand. 11, 1622 (1957).
- 6) E. DORM und B. LINDH,
Acta Chem. Scand. 21, 1661 (1967).
- 7) S. SINGH,
J. Phys. Soc. Jpn. 14, 540 (1950).
- 8) K. HUTTNER und S. KNAPPE,
Z. Anorg. Allg. Chem. 190, 27 (1930).
- 9) D. GRDENIĆ, M. SIKIRICA und S. VICKOVIĆ,
Acta Crystallogr. B31, 2174 (1975).
- 10) G. JOHANNSON,
Acta Chem. Scand. 20, 553 (1966).
- 11) E. DORM,
Acta Chem. Scand. 25, 1655 (1971).
- 12) E. DORM
Acta Chem. Scand. 21, 2834 (1967).
- 13) E. DORM,
Acta Chem. Scand. 23, 1607 (1969).
- 14) B. LINDH,
Acta Chem. Scand. 21, 2743 (1967).

- 15) B. KAMENAR und B. KAITNER,
Acta Crystallogr. B29, 1666 (1973).
- 16) M. SIKIRICA und D. GRDENIĆ,
Acta Crystallogr. B30, 144 (1974).
- 17) H. PUFF, G. LORBACHER und R. SKRABS,
Z. Kristallogr. 122, 156 (1965).
- 18) W.D. LARSON und W.J. TOMSICEK,
J. Am. Chem. Soc. 63, 3329 (1941).
- 19) R.A. POTTS und A.L. ALLRED,
Inorg. Chem. 5, 1066 (1966).
- 20) D.L. KEPERT, D. TAYLOR und A.H. WHITE,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 392.
- 21) D.L. KEPERT, D. TAYLOR und A.H. WHITE,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1658.
- 22) K. BRODERSEN und R. EDER,
Chem. Ber. 110, 2392 (1977).
- 23) R. EDER,
Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1978.
- 24) K. BRODERSEN, G. LIEHR und W. RÖLZ,
Chem. Ber. 108, 3243 (1975).
- 25) K. BRODERSEN, W. RÖLZ, G. JORDAN, R. GERBETH und J. ELLERMANN,
Chem. Ber. 111, 132 (1978).
- 26) K. BRODERSEN und W. RÖLZ,
Chem. Ber. 110, 1042 (1977).
- 27) K. BRODERSEN, G. LIEHR und W. RÖLZ,
Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 166 (1977).
- 28) K. BRODERSEN und G. JORDAN,
Chem. Ber. 111, 1221 (1978).
- 29) G. JORDAN,
Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1979.

- 30) K. BRODERSEN, G. LIEHR und M. ROSENTHAL,
Chem. Ber. 110, 3291 (1977).
- 31) K. BRODERSEN, G. LIEHR, M. ROSENTHAL und G. THIELE,
Z. Naturforsch. 33b, 1227 (1978).
- 32) F. FEIGL und A. SUCHARIPA,
Z. Anal. Chem. 67, 134 (1925).
- 33) E. GLEDITSCH und T.F. EGIDIUS,
Z. Anorg. Allg. Chem. 226, 265 (1936).
- 34) S.D. ARORA, W.N. LIPSCOMB und M.C. SNEED,
J. Am. Chem. Soc. 73, 1015 (1951).
- 35) L. NIJSSSEN und W.N. LIPSCOMB,
J. Am. Chem. Soc. 74, 2113 (1952).
- 36) W.N. LIPSCOMB,
Anal. Chem. 25, 737 (1953).
- 37) W. MADELUNG und E. KERN,
Liebigs Ann. Chem. 427, 1 (1922).
- 38) M. GOEHRING und G. ZIRKER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 70 (1956).
- 39) G. HEINZE und A. MEUWSEN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 49 (1954).
- 40) K. BRODERSEN und L. KUNKEL,
Chem. Ber. 91, 2698 (1958).
- 41) D. BREITINGER, K. BRODERSEN und J. LIMMER,
Chem. Ber. 103, 2388 (1970).
- 42) H. MENNE,
Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.
- 43) B. LACHOWICZ und F. BANDROWSKI,
Monatsh. Chem. 9, 510 (1888).
- 44) G. ANDEREGG,
Helv. Chim. Acta 42, 344 (1959).

- 45) R.C. ELDER, J. HALPERN und J.S. POND,
J. Am. Chem. Soc. 89, 6877 (1967).
- 46) T.H. WIRTH und N. DAVIDSON,
J. Am. Chem. Soc. 86, 4314 (1964).
- 47) J. LIMMER, N. HACKE und K. BRODERSEN,
Chem. Ber. 106, 2185 (1973).
- 48) K. BRODERSEN und N. HACKE,
Chem. Ber. 107, 3260 (1974).
- 49) K. BRODERSEN, N. HACKE und G. LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 1 (1975).
- 50) K. BRODERSEN, N. HACKE und G. LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 1 (1974).
- 51) D.L. KEPERT, D. TAYLOR und A.H. WHITE,
Inorg. Chem. 11, 1639 (1972).
- 52) D.L. KEPERT, D. TAYLOR und A.H. WHITE,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 393.
- 53) J.C. DEWAN, D.L. KEPERT und A.H. WHITE,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 490.
- 54) D. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 29, 723 (1976).
- 55) D. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 30, 2647 (1977).
- 56) K. BRODERSEN, R. DÖLLING und G. LIEHR,
Z. Anorg. Allg. Chem. 464, 17 (1980).
- 57) D.L. KEPERT und D. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 27, 1199 (1974).
- 58) K. BRODERSEN, R. DÖLLING und G. LIEHR,
Chem. Ber. 111, 3354 (1978).
- 59) P.A.W. DEAN und D.G. IBBOTT,
Can. J. Chem. 54, 177 (1976).

- 60) G. TAUBMANN,
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1976.
- 61) C.A. KRAUS,
J. Am. Chem. Soc. 35, 1732 (1923).
- 62) J. CASANOVA und H.R. ROGERS,
J. Am. Chem. Soc. 96, 1942 (1976).
- 63) L.A. AVACA, F.R. GONZALES und N.R. STRADIOTTO,
Elektrochim. Acta 22, 225 (1977).
- 64) E.T. BLUES, D. BRYCE-SMITH und H. KARIMPOUR,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 1043.
- 65) W. GULEWITSCH,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1560 (1904).
- 66) R.W. TURNER und E.L. AMMA,
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2411 (1966).
- 67) P.A.W. DEAN, D.G. IBBOTT und J.B. STOTHERS,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 626.
- 68) P.A.W. DEAN, D.G. IBBOTT und J.B. STOTHERS,
Can. J. Chem. 54, 166 (1976).
- 69) R. SCHNEEWEISS,
Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1976.
- 70) E. OTT und H. WEISSENBURGER,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1829 (1937).
- 71) H.F. EBEL,
Fortschr. Chem. Forsch. 12, 387 (1969).
- 72) R.H. BOYD,
J. Am. Chem. Soc. 83, 4288 (1961).
- 73) R.H. BOYD,
J. Phys. Chem. 67, 737 (1963).
- 74) R.H. BOYD und C.H. WANG,
J. Am. Chem. Soc. 87, 430 (1965).

- 75) O.W. WEBSTER,
J. Am. Chem. Soc. 88, 3046 (1966).
- 76) R.G. PEARSON und R.L. DILLON,
J. Am. Chem. Soc. 75, 2439 (1953).
- 77) J.J. CHRISTENSEN, R.M. IZATT, J.D. HALE, R.T. RACK und G.D. Watt,
Inorg. Chem. 2, 337 (1963).
- 78) H.D. HARTZLER,
J. Am. Chem. Soc. 86, 2174 (1964).
- 79) K. WALLENFELS,
Chimia 20, 303 (1966).
- 80) K. WALLENFELS, K. FRIEDRICH, J. RIESER, W. ERTEL und
H.K. THIEME,
Angew. Chem. 88, 311 (1976).
- 81) H. KÖHLER, B. EICHLER und R. SALEWSKI,
Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 183 (1970).
- 82) S. TROFIMENKO,
J. Org. Chem. 28, 217 (1963).
- 83) B. BAK und C. BJÖRKMAN,
J. Mol. Struct. 25, 131 (1975).
- 84) B. BAK und H. SVANHOLT,
J. Mol. Struct. 37, 153 (1977).
- 85) B. LIBIS und J.P. FLEURY,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 3323.
- 86) R.H. BOYD,
J. Phys. Chem. 65, 1834 (1961).
- 87) M. BOSSA, G. CIULLO und A. SGAMELLOTTI,
Tetrahedron 25, 1991 (1969).
- 88) L. BIRCKENBACH und K. HÜTTNER,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 153 (1929).
- 89) P. ANDERSEN, B. KLEWE und E. THOM,
Acta Chem. Scand. 21, 1530 (1967).

- 90) J.R. WITT und D. BRITTON,
Acta Crystallogr. B27, 1835 (1971).
- 91) J.H. ENEMARK und R.H. HOLM,
Inorg. Chem. 3, 1516 (1964).
- 92) J.W. SALYN, H. KÖHLER und W. NEFEDOW,
Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 13 (1977).
- 93) Y.M. CHOW und D. BRITTON,
Acta Crystallogr. B31, 1934 (1975).
- 94) H. KÖHLER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 331, 237 (1964).
- 95) C. BIONDI, M. BONAMICO, L. TORELLI und A. VACIAGO,
Chem. Commun. 1965, 191.
- 96) J. KONNERT und D. BRITTON,
Inorg. Chem. 5, 1193 (1966).
- 97) H. KÖHLER und E.v. MÜLMANN,
Z. Anorg. Allg. Chem. 373, 222 (1970).
- 98) W.R. HERTLER, H.D. HARTZLER, D.S. ACKER und R.E. BENSON,
J. Am. Chem. Soc. 84, 3387 (1962).
- 99) J.D. ATKINSON und M.C. JOHNSON,
J. Chem. Soc. C 1969, 2181.
- 100) B. KLEWE,
Acta Chem. Scand. 25, 1975 (1971).
- 101) R.B. KELLY, G. SLOMP und E.L. CARON,
J. Org. Chem. 30, 1036 (1964).
- 102) D.A. BEKOE, P.K. GANTZEL und K.N. TRUEBLOOD,
Acta Crystallogr. 22, 657 (1967).
- 103) O.W. WEBSTER,
J. Am. Chem. Soc. 86, 2898 (1964).
- 104) T. FUKUNAGA,
J. Am. Chem. Soc. 98, 610 (1976).

- 105) T. FUKUNAGA, M.D. GORDON und P.J. KRUSIC,
J. Am. Chem. Soc. 98, 611 (1976).
- 106) R.E. CHRISTOPHER und L.M. VENANZI,
Inorg. Chim. Acta 7, 489 (1973).
- 107) O.W. WEBSTER,
J. Am. Chem. Soc. 88, 4055 (1966).
- 108) H.E. SPRENGER und W. ZIEGENBEIN,
Angew. Chem. 80, 541 (1968).
- 109) R. WEST, H.Y. NIU, D.L. POWELL und M.V. EVANS,
J. Am. Chem. Soc. 82, 6204 (1960).
- 110) R. WEST und D.L. POWELL,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2577 (1963).
- 111) M. ITO und R. WEST,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2580 (1963).
- 112) R. WEST, D. EGGERDING, J. PERKINS, D. HANDY und E.C. TUAZON,
J. Am. Chem. Soc. 101, 1710 (1979).
- 113) W.M. MACINTYRE und M.S. WERKEMA,
J. Chem. Phys. 40, 3563 (1964).
- 114) N.C. BAENZIGER und J.J. HEGENBARTH,
J. Am. Chem. Soc. 86, 3250 (1964).
- 115) M.A. NEUMAN,
Diss. Abstr. 26, 6394 (1966).
- 116) D. EGGERDING und R. West,
J. Am. Chem. Soc. 98, 3641 (1976).
- 117) J.D. PARK, S. COHEN und J.R. LACHER,
J. Am. Chem. Soc. 84, 2919 (1962).
- 118) R. WEST und J. NIU in J. ZABICKY,
The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. II, S. 241,
Interscience, New York 1970.
- 119) E. PATTON und R. WEST,
J. Am. Chem. Soc. 95, 8703 (1973).

- 120) R.I. GELB und L.M. SCHWARTZ,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1976, 930.
- 121) L.M. SCHWARTZ und L.O. HOWARD,
J. Phys. Chem. 75, 1798 (1971).
- 122) L.M. SCHWARTZ, R.I. GELB und J.O. YARDLEY,
J. Phys. Chem. 79, 2246 (1975).
- 123) E. PATTON und R. WEST,
J. Phys. Chem. 74, 2512 (1970).
- 124) D. GRDENIĆ,
Angew. Chem. 85, 418 (1973).
- 125) R. WEST und H.Y. NIU,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2589 (1963).
- 126) M. HABENSCHUSS und B.C. GERSTEIN,
J. Chem. Phys. 61, 852 (1974).
- 127) M.D. GLICK, G.L. DOWNS und L.F. DAHL,
Inorg. Chem. 3, 1712 (1964).
- 128) M.D. GLICK und L.F. DAHL,
Inorg. Chem. 5, 289 (1966).
- 129) R.L. SASS und T.D. NICHOLS,
Z. Kristallogr. 140, 1 (1974).
- 130) G.J. PALENIK,
Acta Crystallogr. 20, 471 (1966).
- 131) O.W. WEBSTER,
J. Org. Chem. 32, 39 (1967).
- 132) R.C. COOKSON, J.B. HENSTOCK, J. HUDEC und B.R.D. WHITEAR,
J. Chem. Soc. C 1967, 1986.
- 133) E.L. MARTIN,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2449 (1963).
- 134) J. HOFFMANN,
Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1979.

- 135) N.B. COLTHUP, L.H. DALY und S.E. WIBERLEY,
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
2. Aufl., Academic Press, New York 1975.
- 136) E. MAYER, D.J. GARDINER und R.E. HESTER,
J. Mol. Struct. 20, 127 (1974).
- 137) I.K. KIREEVA, Y.Y. KHARITONOV, N.A. KNYAZEVA und K. KELLER,
Russ. J. Inorg. Chem. 23, 653 (1978).
- 138) A. KOLBE und H. KÖHLER,
Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 113 (1977).
- 139) A. POLETTI, R. CATALIOTTI und A. FOFFANI,
Spectrochim. Acta 27A, 377 (1971).
- 140) R. CATALIOTTI und A. POLETTI,
Spectroscop. Lett. 5, 69 (1972).
- 141) D.A. LONG und W.O. GEORGE,
Spectrochim. Acta 19, 1717 (1963).
- 142) F.G. BAGLIN und C.B. ROSE,
Spectrochim. Acta 26A, 2293 (1970).
- 143) R.P.J. COONEY und J.R. HALL,
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1519 (1972).
- 144) G.J. LONG,
Inorg. Chem. 17, 2702 (1978).
- 145) R. WEST und H.Y. NIU,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2586 (1963).
- 146) K. KRISHNAN und R.A. PLANE,
Spectrochim. Acta 25A, 831 (1969).
- 147) E. KÖNIG und E. LINDNER,
Spectrochim. Acta 28A, 1393 (1972).
- 148) J. ZAREMBOWITCH und L. BOKOBZA-SEBAGH,
Spectrochim. Acta 32A, 605 (1976).
- 149) K.H. TAN und M.J. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 31, 2601 (1978).

- 150) E. NEWBERY,
Trans. Electrochem. Soc. 69, 611 (1936).
- 151) S. TROFIMENKO, E.L. LITTLE und H.F. MOWER,
J. Org. Chem. 27, 433 (1962).
- 152) F. ARNDT, H. SCHOLZ und E. FROBEL,
Liebigs Ann. Chem. 521, 95 (1935).
- 153) J.P. FLEURY und B. LIBIS,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1966.
- 154) J.K. WILLIAMS,
J. Am. Chem. Soc. 84, 3478 (1962).
- 155) M. STRELL, W.B. BRAUNBRUCK, W.F. FOHLER und O. HUBER,
Liebigs Ann. Chem. 587, 177 (1954).
- 156) H.W. SCHMIDT und H. JUNEK,
Monatsh. Chem. 108, 895 (1977).
- 157) G.N. SAUSEN, V.A. ENGELHARDT und W.J. MIDDLETON,
J. Am. Chem. Soc. 80, 2815 (1958).
- 158) W.J. MIDDLETON, E.L. LITTLE, D.D. COFFMAN und
V.A. ENGELHARDT,
J. Am. Chem. Soc. 80, 2795 (1958).
- 159) H.E. SPRENGER und W. ZIEGENBEIN,
Angew. Chem. 79, 581 (1967).
- 160) A.H. SCHMIDT, H. PASEK und J. SCHICK,
Chem.-Ztg. 102, 402 (1978).
- 161) A.W. BURGSTAHLER und R.C. BARKHURST,
Trans. Kans. Acad. Sci. 71, 150 (1968).
- 162) E.J. SMUTNY, M.C. CASERIO und J.D. ROBERTS,
J. Am. Chem. Soc. 82, 1793 (1960).
- 163) A.D. JOSEY,
J. Org. Chem. 29, 707 (1964).
- 164) H.C. GARDNER und J.K. KOCHI,
J. Am. Chem. Soc. 98, 558 (1976).

- 165) W.R. CARPENTER und G.J. PALENIK,
J. Org. Chem. 32, 1219 (1967).
- 166) R.C. COOKSON und K.R. FRIEDRICH,
J. Chem. Soc. C 1966, 1641.
- 167) E. LE GOFF und R.B. LACOUNT,
J. Org. Chem. 29, 423 (1964).

Lebenslauf

Rudolf Schneeweiß, ..

geboren am 20.8.1949 in Mülhausen/Elsaß

Schulbildung:

1955 - 1960 Volksschule in Frohnlach bei Coburg

1960 - 1969 Gymnasium Ernestinum in Coburg

28.6.1969 Reifezeugnis

Studium:

Ab WS 1969/70 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

12.10.1972 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

30.12.1976 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Von März 1976 bis Dezember 1976 Diplomarbeit

Thema: "Versuche zur Darstellung von Quecksilber(I)-Aromaten-Komplexen".

Berufstätigkeit:

Vom 1.5.1976 bis 30.9.1980 als studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg.

